

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-253417

(P2003-253417A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>                  | 識別記号  | F I           | テーマコード* (参考)    |
|--|-------|---------------|-----------------|
| C 2 3 C 4/04                               |       | C 2 3 C 4/04  | 4 D 0 0 6       |
| B 0 1 D 53/22                              |       | B 0 1 D 53/22 | 4 G 0 7 5       |
| 71/02                                      | 5 0 0 | 71/02         | 5 0 0 4 G 0 7 6 |
| B 0 1 J 19/08                              |       | B 0 1 J 19/08 | H 4 K 0 3 1     |
| C 0 1 F 5/02                               |       | C 0 1 F 5/02  | 5 G 3 0 1       |
| 審査請求 未請求 請求項の数25 O L 外国語出願 (全 56 頁) 最終頁に続く |       |               |                 |

(21) 出願番号 特願2002-41249 (P2002-41249)

(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(71) 出願人 392032409

ブラクスエア・テクノロジー・インコーポ  
レイテッド  
アメリカ合衆国06810-5113コネティカッ  
ト州ダンバリー、オールド・リッジバリ  
ー・ロード39

(72) 発明者 ジャック・チェウチャン・チャン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ゲッツビ  
ル、ディア・リッジ・ドライブ123

(74) 代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ溶射酸素輸送膜

(57) 【要約】

【課題】 酸素及び水素輸送膜をプラズマ溶射被覆により基材上に形成する。また、開示されるのは、多孔性基材と超音速プラズマ溶射被覆により提供された皮膜とを含む多層複合材である。さらに、開示されるのは、単一相又は二相のナノ結晶質粒子をプラズマ溶射被覆して亀裂のない酸素輸送膜を基材上に形成することである。

【解決手段】 プラズマ媒体としての不活性ガスの存在下に、単一又は二相の組成物をプラズマの形態でプラズマトーチ又はプラズマガンから超音速で溶射すること及び酸素輸送膜を微少亀裂のないセラミック皮膜の形状で基材上に提供するために前記組成物を多孔性又は高密度基材上に被覆することを含む方法によりイオン若しくは電子又は混合イオン及び電子伝導性膜を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマ媒体としての不活性ガスの存在下に、単一又は二相の組成物をプラズマの形態でプラズマトーチ又はプラズマガンから超音速で溶射し、前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させて酸素輸送膜を微少亀裂のないセラミック皮膜の形状でその基材上に提供することを含むイオン若しくは電子伝導性の又は混合イオン電子伝導性の膜を製造するための方法。

【請求項2】 前記プラズマがプラズマ媒体と混合したセラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの凝集粉体粒子を含む請求項1の方法。

【請求項3】 前記プラズマ媒体がアルゴン、ヘリウム若しくはそれらの組み合わせ又は熱プラズマを生じ得る他のガスである請求項2の方法。

【請求項4】 プラズマ溶射供給粉体が均一な凝集粒度分布を有すると共に5～80ミクロン、さらに好ましくは10～25ミクロンの範囲の平均粒度を有する請求項2の方法。

【請求項5】 前記凝集粉体がイオン伝導性のペロブスカイト粒子を含む請求項2の方法。

【請求項6】 前記凝集粉体がイオン伝導性のフルオライト粒子を含む請求項2の方法。

【請求項7】 前記凝集粉体がセラミック第2相粒子を有する二相混合導体を含む請求項2の方法。

【請求項8】 前記凝集粉体が金属第2相粒子を有する二相混合導体を含む請求項2の方法。

【請求項9】 前記ち密なセラミック皮膜の厚さが500ミクロン以下である請求項1の方法。

【請求項10】 前記ち密なセラミック皮膜の厚さが25～1000ミクロンである請求項1に記載の方法。

【請求項11】 プラズマ媒体としての不活性ガスの存在下に、単一相又は二相組成物の粒子をプラズマの形態でプラズマトーチ又はプラズマガンから超音速又は亜音速で、ただし、プラズマが亜音速で使用される場合には前記粒子はナノ結晶寸法の凝集体であるという条件で溶射し、前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させて多孔質又はち密なセラミック皮膜を含む酸素輸送膜をその基材上に提供することを含むイオン若しくは電子伝導性の又は混合イオン電子伝導性の膜を製造するための方法。

【請求項12】 凝集体の一次粒子の粒度が1000nm以下であり、より好ましくは500nm以下であり、さらに好ましくは200nm以下である請求項11の方法。

【請求項13】 単一又は二相組成物の供給粉体を不活性ガスのプラズマ溶射媒体と混合して提供し、そのプラズマ溶射媒体中の供給粉体を多孔質又はち密な基材上に熱溶射して基材上にち密なOTM又はHTM皮膜を形成させることを含むち密なOTM又はHTM皮膜を基材上に形成させる方法。

【請求項14】 不活性ガスの流れのないプラズマ媒体中で、単一又は二相組成物の粒子を超音速で溶射し、前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させて酸素輸送膜を微少亀裂のない皮膜の形状でその基材上に提供することを含む方法によって製造された微少亀裂のない酸素輸送膜。

【請求項15】 前記凝集粉体がペロブスカイト粒子を含む請求項14の膜。

【請求項16】 前記凝集粉体がイオン伝導性フルオライト粒子を含む請求項14の膜。

【請求項17】 前記凝集粉体がセラミック第2相粒子を有する二相混合導体を含む請求項14の膜。

【請求項18】 前記凝集粉体が金属第2相粒子を有する二相混合導体を含む請求項14の膜。

【請求項19】 不活性ガスを含むプラズマ媒体中で、単一又は二相粉体粒子を高速度酸素燃料熱溶射により超音速で溶射し、その粒子を多孔質又はち密な基材上に被着させて酸素輸送膜を微少亀裂のないセラミック皮膜の形状でその基材上に提供することを含む方法によって製造された微少亀裂のない酸素輸送膜。

【請求項20】 前記ち密なセラミック皮膜の厚さが500ミクロン以下である請求項19の膜。

【請求項21】 前記セラミック皮膜の厚さが25～1000ミクロンである請求項19の膜。

【請求項22】 ち密な又は多孔質の基材とその基材上の微少亀裂のない皮膜とを含む多層複合材であって、前記皮膜が、プラズマ媒体としての不活性ガスの存在下に、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの粒子を含む単一又は二相組成物の粒子をプラズマの形態でプラズマトーチから音速又は亜音速で、ただし、プラズマが亜音速で使用される場合には前記粒子はナノ結晶寸法であるという条件で溶射し、多層複合材を提供するように前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させることによって製造されたものである多層複合材。

【請求項23】 不活性ガスを含むプラズマ媒体中で、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの単一相粉体粒子を超音速で溶射し、その粒子を多孔質又はち密な基材上に被着させて単一相イオン導体を微少亀裂のないセラミック又は金属皮膜の形状でその基材上に提供することにより製造された、固体酸化燃料電池又は電動酸素発生器の用途に好適な単一相のイオン導体。

【請求項24】 不活性ガスを含むプラズマ媒体中で、セラミックの単一相粉体粒子を超音速で溶射し、その粒子を多孔質又はち密な基材上に被着させて単一相の電子導体を微少亀裂のないセラミック皮膜の形状でその基材上に提供することにより製造された、接続体用途に有用な単一相の電子伝導性酸化物。

【請求項25】 不活性ガスを含むプラズマ媒体中で、セラミックの単一相粉体粒子を超音速で溶射し、その粒子を多孔質又はち密な基材上に被着させて単一相の電子

導体を微少亀裂のないセラミック又は金属皮膜の形状で基材に提供することにより製造された、接続体用途に有用な単一相の電子伝導性酸化物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広くは酸素又は水素輸送膜に関し、より詳しくは、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの微粒子をプラズマ溶射被着させて微少亀裂のない皮膜を基材上に提供することによって製造された酸素又は水素輸送膜に関する。また、開示されるのは、超音速のプラズマ溶射被着により提供された皮膜を被覆したち密な又は多孔質の基材を含む多層複合材である。また、開示されるのは、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの単一相又は二相のナノ結晶質粒子を超音速でプラズマ溶射被着させて基材上に亀裂のない酸素輸送膜を形成させることである。

##### 【0002】 米国政府の権利

米国政府は、この発明及び権利に関するライセンスを取得済みであり、限定された状況で特許所有者にアメリカ連邦標準・技術局によって認められた共同契約第70NANB5H1065の協約に規定される妥当な条件で他人にライセンス許諾することを命じる権利を有する。

##### 【0003】

【従来の技術】酸素輸送膜（「OTM」）は、酸素を含有するガス混合物から酸素を分離するのに有用であり、OTMは、望ましくは混合導体のセラミック膜を使用して製造され、そして得られた膜は、望ましくは高い酸素選択性を有している。セラミック組成物の例は、米国特許第5342431号（アンダーソン等）、同第5648304号（マザネック等）、同第5702999号（マザネック等）、同第5712220号（キャロラン等）及び同第5733435号（ブラサド等）に開示されている。本明細書はこれらの参考文献を引用している。類似の方法により、水素は膜を選択的に通過できるが他のイオンを通さない水素輸送膜（「HTM」）のような他の選択的イオン輸送膜が好適に製造される。

【0004】従って、OTMは、酸素イオンだけが膜を横切って輸送され、他の分子及びイオンは排除されることを意味する「酸素選択性」の特徴を有する。同様に、HTMは水素イオンだけが膜を横切って輸送され、他の分子及びイオンは排除されることを意味する「水素選択性」の特徴を有する。このOTM及びHTMは、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせから製造され得る。膜材料として使用するのに好適なセラミックは単一相混合導体のペロブスカイト及び二相の金属/金属酸化物の組み合わせを包含する。特に有利な固体電解質のセラミック膜は、無機酸化物、典型的にはフルオライト又はペロブスカイト構造を有するカルシウム若しくはイットリウム安定化ジルコニウム若しくは類似の酸化物から製造される。代表的なセラミック組成物は、米国特許

第5702959号（マザネック等）、同第5712220号（キャロラン等）及び同第5733435号（ブラサド等）に開示されており、本明細書はこれらの開示を引用している。このような膜をガス精製の用途に使用することは米国特許第5733069号（ブラサド等）に述べられており、また、本明細書はこの開示も引用している。特に有効なOTMは多孔質基材上でのペロブスカイト型酸化物の均質膜を含む。なぜならば、これらのOTMは特に良好な混合導体であるからである。例えば、緻密層及び連続多孔質層の両方（緻密層は直結した貫通細孔がないと言われている）を有するOTMのコンピュータシミュレーションモデルが米国特許第524048号（ソログッド等）に開示されている。本明細書はこの開示を引用している。例えば、多孔質層及び連続緻密層を有する多層OTM複合材は高められた酸素選択性を含めて有利な特性を有し得る。

【0005】ペロブスカイトのような酸素輸送膜の薄膜皮膜が特に好ましい。なぜならば、理想的な酸素流束はその膜の厚さに反比例するからである。このことを基にすると、厚膜と比較して酸素流束をより高め及び表面積を減少させ、従って膜操作温度がより低くなり且つその膜の操作中に電解質を横切る酸素の圧力差がより小さくなるため、薄膜が好ましい。

【0006】従来、化学蒸着、静電噴霧被着、電気化学蒸着、スパッター、噴霧熱分解、ゾルゲル薄膜法及びレーザーアブレーションを含めてち密なOTM皮膜を製造するために数種の技術が発表されている。例示として、寺岡等による技術論文雑誌（題名「多孔質基材上でのペロブスカイト型酸化物のち密膜の製造」、1989年11月5日発行の日本セラミック協会論文誌、vol. 97）は、スパッターと懸濁噴霧被着を比較しており、スパッター法は多数の亀裂を生じたため、ち密な膜を形成することはできないとの結論を下し、改良されたち密な膜は懸濁噴霧被着技術を使用して形成された。

【0007】別の例示として、米国特許第5439706号（リチャーズ等）は有機金属化学蒸着を使用してOTMを製造する方法を開示している。それでもなお、化学蒸着法はち密な気密セラミック薄膜を製造するのに好適に使用されるが、これらの方法は、時間がかかり、高価な処理装置を必要とし、そして典型的に毒性の先駆化学物質を使用するという欠点がある。さらに、酸化物膜を形成する目的で化学量論を調節することは、これらの方法を使用して維持するのが困難である。また、スパッター及びレーザーアブレーションのような物理的蒸着法にもはつきりした欠点がある。なぜならば、それらは典型的には複雑な方法であり、しばしば真空装置を必要とし、且つOTMの商業生産のために使用するには適さない遅い蒸着速度を典型的に使用するからである。

【0008】さらに別法は熱溶射である。熱溶射は、金属又は金属酸化物の熔融粉体をプラズマ又は溶射ガンを

使用して基材の表面上に溶射することを含む。要するに、それは、エンタルピーと速度に起因するエネルギー伝達を含めて熱と運動量とに関係する方法であり、そして得られた基材上の溶射皮膜は、非常に短い処理時間から見ると望ましくない過熱をすることなしに基材への皮膜の強固な機械的接着を提供する。熱溶射法はプラズマ溶射及び高速度酸素燃料（「HVOF」）溶射を含む。

【0009】従来、プラズマ溶射は、固体酸化物燃料電池用のち密なランタンクロマイト接続体の製造において使用するものが開示されている。あいにく、得られた皮膜は典型的に多孔質であり且つかなりの数の微少亀裂を含有しており、所望のち密な微少亀裂のない皮膜を提供するためには引き続き1450～1550℃の温度での熱処理工程を必要とする。伝導性の相互接続層を電気化学的電池の電極棒構造に処理するのにプラズマ被着を使用することの例示は、米国特許第5391440号（クオ等）に開示されており、本明細書はこの開示を引用している。クオ等が開示したこの発明に関連したいくつかの欠点がある。即ち、（1）超音速のプラズマ溶射工程は好ましくない微少亀裂を含有する皮膜を電極棒に提供する、（2）プラズマ溶射は皮膜の中に不必要な分子を導入する危険がある「フラックス」又は「液相形成剤」を使用することを必要とする、及び（3）得られた微少亀裂を「修復」するのに溶射後の熱処理工程が必要とされる。

【0010】従来、プラズマ溶射後に加熱処理工程することなく酸素輸送膜として使用するためのち密な微少亀裂のない皮膜を製造するのに、いかなる種類のプラズマ被着法、まして超音速のプラズマ被着法を使用することの開示も本発明者が知る限りでは全く存在しなかった。加えて、微少亀裂のない遮熱皮膜又は接続体皮膜を提供するのに超音速プラズマ被着法を使用することの開示も全くなかった。さらに、このような微少亀裂のない皮膜を提供するのにナノ結晶質粒子の超音速プラズマ溶射を使用することの開示も全くなかった。

【0011】ち密な又は多孔質の基材上に微少亀裂のないち密で薄膜の気密酸素又は水素輸送膜を製造するために、迅速で費用効果のある方法が必要とされる。本発明は、超音速、音速又は亜音速のプラズマ溶射を使用して所望の皮膜を提供する、これらのOTM及びHTMを製造するためのそのような方法の一つを提供するものである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】一つの側面から見れば、本発明は、プラズマ媒体としての不活性ガスの存在下に、単一相のイオン性、電子性若しくは混合伝導性組成物又は二相の混合伝導性組成物（好都合には、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの粒子を含む）をプラズマ形態でプラズマトーチから超音速で溶射し、前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させて酸素

又は水素輸送膜を微少亀裂のないセラミック皮膜の形状で基材上に提供することを含む酸素又は水素輸送膜を製造するための方法に関する。

【0013】他方の側面から見れば、本発明は、プラズマ媒体としての不活性ガスの存在下に、セラミック若しくは金属又はそれら組み合わせの粒子を含む単一又は二相の組成物の粒子をプラズマ形態でプラズマトーチから音速又は亜音速で、ただし、プラズマが亜音速で使用される場合には前記粒子はナノ結晶寸法の凝集物であるという条件で溶射し、前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させて多孔質又はち密なセラミック皮膜を含む酸素又は水素輸送膜を基材上に提供することを含む酸素又は水素輸送膜を製造する方法に関する。

【0014】もう一方の側面から見れば、本発明は、不活性ガスのプラズマ溶射媒体と混合した単一相又は二相のセラミック形成用の供給粉体を提供し、そのプラズマ溶射媒体中の供給粉体を多孔質又はち密な基材上に熱溶射してち密なOTM及びHTM皮膜を基材上に形成させることを含むち密なOTM及びHTM皮膜を基材上に形成させる方法に関する。

【0015】別の側面から見れば、本発明は、不活性ガスの流れのないプラズマ媒体中で、セラミック、金属又はそれらの組み合わせの粒子を含む単一相又は二相組成物の粒子をプラズマの形態で超音速で溶射し、前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させて酸素又は水素輸送膜を微少亀裂のない皮膜の形状でその基材上に提供することを含む方法により製造した微少亀裂のない酸素又は水素輸送膜に関する。

【0016】さらに別の側面から見れば、本発明は、不活性ガスを含むプラズマ媒体中で、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの単一又は二相粉体粒子を高速度酸素燃料熱溶射により超音速で溶射し、その粒子を多孔質又はち密な基材上に被着させて酸素輸送膜を微少亀裂のないセラミック皮膜の形状で基材上に提供することを含む方法により製造された微少亀裂のない酸素輸送膜に関する。

【0017】またさらに別の側面から見れば、本発明は、ち密な又は多孔質の基材とその基材上の微少亀裂のない皮膜とを含む多層複合材であって、前記皮膜が、プラズマ媒体としての不活性ガスの存在下に、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの粒子を含む単一相又は二相組成物の粒子をプラズマの形態でプラズマトーチから音速又は亜音速で、ただし、プラズマが亜音速で使用される場合には前記粒子はナノ結晶寸法であるという条件で溶射し、多層複合材を提供するように前記組成物を多孔質又はち密な基材上に被着させることによって製造されたものである多層複合材に関する。

【0018】さらに別の側面から見れば、本発明は、不活性ガスを含むプラズマ媒体中で、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの単一相粉体粒子を超音速

で溶射し、その粒子を多孔質又はち密な基材上に被着させて単一相のイオン導体を微少亀裂のないセラミック皮膜の形状で基材上に提供することにより製造された、固体酸化物燃料電池又は電動酸素発生器の用途に好適な単一相のイオン伝導体に関する。

【0019】またさらに別の側面からみれば、本発明は、不活性ガスを含むプラズマ媒体中で、セラミックの単一相粉体粒子を超音速で溶射し、その粒子を多孔質又はち密な基材上に被着させて単一相の電子導体を微少亀裂のないセラミック又は金属皮膜の形状でその基材上に提供することにより製造された接続体の用途に有用な単一相の電子伝導性酸化物に関する。

【0020】これら及び他の側面は以下の本発明の記述を読めば明らかになるであろう。

【0021】

【発明の実施の形態】図1は、例1に従って超音速プラズマ溶射することによりステンレス鋼基材上に被着させたLSFCM皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図である。この顕微鏡写真画像図は局所的な残留細孔及び局所的な微少亀裂を有する250ミクロンの厚さのち密な均質皮膜を表したものである。

【0022】図2は、例2に従ってステンレス鋼基材上に被着させたLSFCM皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図である。この顕微鏡写真画像図は、例1の皮膜と比較して減少した空孔率と最小数の微少亀裂とを有する350ミクロンの厚さのち密な均質皮膜を表したものである。

【0023】図3aは、例3に従って酸化ステンレス鋼基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたLSFCM皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図である。この顕微鏡写真画像図は、およそ240ミクロンの厚さの、例1の皮膜と比較して非常にち密な且つ亀裂のない均質皮膜を表したものである。

【0024】図3bは、例3に従って多孔質のマグネシウム化合物基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたLSFCM皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。このSEM画像図は、およそ50ミクロンの厚さの、例1の皮膜と比較して非常にち密な均質且つ亀裂のないLSFCM皮膜を表したものである。

【0025】図4は、皮膜が単一相のペロブスカイトの形態であることを示す例3のLSFCM皮膜のX線回折（「XRD」）図である。

【0026】図5は、皮膜と粉体とが組成的に同一であることを示す、例3のLSFCM皮膜と対照のLSFCM粉体との組成比較のグラフ図である。

【0027】図6は、例4に従って多孔質のLSCM基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたLSFCM皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。このSEM画像図は、およそ50ミクロンの

厚さのち密な微少亀裂のない均質LSFCM皮膜を表したものである。

【0028】図7は、供給ガスとして空気を使用する900℃でのマッハIIプラズマ溶射のLSC複合円板の流束性能及び安定性を示す例5の製造皮膜のグラフ図である。

【0029】図8は、例5に従って多孔質のLSFCM-50CGO基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたLSFCM-50CGOの横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。このSEM画像図は、皮膜全体にわたって均一に分布したLSFCMとCGOの両方の被着物を有する、およそ100ミクロンの厚さのち密な亀裂のない均質LSFCM-50CGO皮膜を表したものである。

【0030】図9は、例6に従ってCGOと40重量%のパラジウムとの混合物を多孔質のLSFCM-50CGO基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたCGO-Pd皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。このSEM画像図は、多孔質のLSFCM-50CGO基材上のおよそ200ミクロンの厚さのち密な亀裂のない均質CGO-Pd皮膜を表したものである。

【0031】図10は、例7に従ってCGOの混合物を多孔質のLSFCM-50CGO基材上に超音速プラズマ溶射により被着させたCGO皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。このSEM画像図は、多孔質のLSFCM-50CGO基材上のおよそ100ミクロンの厚さのち密な亀裂のない均質CGO皮膜を表したものである。

【0032】図11は、例8に従ってLSFCM-m（LSFCMと20重量%のPd/Agとからなる）基材上に超音速プラズマ溶射により被着させたLSFCM皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図である。この顕微鏡写真画像図は、30%以上の空孔率及び10ミクロン以上の細孔寸法を有する200ミクロンの厚さの多孔質皮膜を表したものである。

#### 【0033】発明の詳細な記述

驚いたことには、マッハI～マッハIIの範囲での溶射方式を使用する超音速プラズマ溶射は、多孔質又はち密な基材上に、セラミック若しくは金属又はそれらの組み合わせの組成物の均質でち密な実質的に微少亀裂のない皮膜を含むOTM及びHTMを製造するのに好適に使用されることが本発明者により発見された。本発明の方法は、薄いプラズマ溶射皮膜に基づくOTM及びHTMの迅速な費用効果のある製造において特に有用である。これらの薄い皮膜は、OTMの使用中に格別の利点をもたらす。なぜならば、理想的な酸素流束は膜の厚さに反比例することが自明だからである。従って、本発明に従ってプラズマ溶射製造法を使用して製造したOTMは、製造と使用の両方に利点を提供する。使用中には、本発明

に従って製造した薄い皮膜は、従来法で製造されたOTMと比較すると、より高い酸素流束、減少した膜面積、より低い膜操作温度及び電解質を横切るより小さい酸素分圧差を使用してOTMを操作することを可能にする。

【0034】本発明に有用なセラミック皮膜は、フルオライト又はペロブスカイト構造を有するカルシウム若しくはイットリウム安定化ジルコニア又は類似の酸化物に代表される無機酸化物から好適に形成される。セラミック皮膜を好適な基材上にプラズマ被着することにより製造されたOTMは、有利には500ミクロン以下の厚さ、好ましくは300ミクロン以下の厚さ、さらに好ましくは100ミクロン以下の厚さの公称皮膜厚を有する。イオン輸送膜を横切って酸素分圧の正の比率を維持することにより生じた酸素化学ポテンシャル差がイオン輸送膜表面を横切って維持されるときに、このOTMは、酸素イオン及び電子を450℃～約1200℃の温度範囲において一般的な酸素分圧で輸送するのに有用である。OTMの酸素イオン伝導率は、0.01～100 S/cm [ここで、Sはオームの逆数(1/ohm)である]の範囲が典型的である。

【0035】本発明に従ってOTMを製造するのに好適なセラミック材料は、表1に挙げたようにペロブスカイト及び二相の金属/金属酸化物の組み合わせを包含する。ペロブスカイトの実例は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 、 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ 及び $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}$

$\text{1-yCo}_y\text{O}_{3-z}$ を包含する。酸素選択性イオン輸送膜のアノード側での反応環境は、多くの用途において、非常に低い酸素分圧を生じるので、表1に挙げたクロム含有ペロブスカイトは好ましい材料であり得る。なぜならば、これらは低い酸素分圧の環境で安定な傾向があるからである。クロム含有ペロブスカイトは非常に低い酸素分圧では典型的に分解されない。

【0036】本発明の方法に従ってOTMを製造するに際し、プラズマ溶射した皮膜は基礎となる基材と同じ組成物から構成されることができ、又は異なる物質から製造されることができる。一例として、ち密なペロブスカイト皮膜をその皮膜と組成的に同一である多孔質のペロブスカイト基材上にプラズマ溶射することによってOTMが好適に製造される。代わりに、それらの皮膜及び基材は以下の実施例に記載したさまざまな基材/皮膜の組み合わせによって例示されるように、組成的に異なってもよい。いずれにしても、プラズマ溶射した皮膜はOTMの酸素表面交換を向上させる。組成としては、この発明のプラズマ溶射法において使用したセラミック粉体を使用して、以下に示した例3により例示されるように、組成的に同一な単一相セラミック皮膜を提供することができる。

【0037】

【表1】

表1: 混合伝導性固体電解質

| 材料組成 |   |  |   |
|------|---|--|---|
| 1.   | $(La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fey)O_{a-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ , $0 \leq y \leq 1$ , 化学量論からの $\delta$ )  |  |   |
| 2.   | $SrMnO_{3-\delta}$ (化学量論からの $\delta$ )<br>$SrMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ( $0 \leq y \leq 1$ , 化学量論からの $\delta$ )<br>$Sr_{1-x}Na_xMnO_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ , 化学量論からの $\delta$ )  |  |   |
| 3.   | $BaFe_{0.5}Co_{0.5}YO_3$<br>$SrCeO_3$<br>$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $0 \leq \delta \leq 1$ , 化学量論からの $\delta$ )  |  |   |
| 4.   | $La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.8}$ ; $Pr_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.8}$   |  |   |
| 5.   | $A_xA'^{x'}A''^{x''}B_yB'^{y'}B''^{y''}O_{a-\delta}$ ( $x, x', x'', y, y', y''$ 全て0-1の範囲)<br>ここで、 $A, A', A'' = 1, 2, 3$ 群及びf区画のランタニドの中から<br>$B, B', B'' = d$ 区画の遷移金属の中から<br>化学量論からの $\delta$   |  |   |
| 6.   | (a) Co-La-Bi型:<br>(b) Co-Sr-Ce型:<br>(c) Co-Sr-Bi型:<br>(d) Co-La-Ce型:<br>(e) Co-La-Sr-Bi型:<br>(f) Co-La-Sr-Ce型:  | コバルト酸化物<br>ランタン酸化物<br>ビスマス酸化物<br>コバルト酸化物<br>ストロンチウム酸化物<br>セリウム酸化物<br>コバルト酸化物<br>ストロンチウム酸化物<br>ビスマス酸化物<br>コバルト酸化物<br>ランタン酸化物<br>セリウム酸化物<br>コバルト酸化物<br>ランタン酸化物<br>ストロンチウム酸化物<br>ビスマス酸化物<br>コバルト酸化物<br>ランタン酸化物<br>ストロンチウム酸化物<br>セリウム酸化物 | 15~75モル%<br>13~45モル%<br>17~50モル%<br>15~40モル%<br>40~55モル%<br>15~40モル%<br>10~40モル%<br>5~50モル%<br>35~70モル%<br>10~40モル%<br>10~40モル%<br>30~70モル%<br>15~70モル%<br>1~40モル%<br>1~40モル%<br>25~50モル%<br>10~40モル%<br>1~35モル%<br>1~35モル%<br>30~70モル% |
| 7.   | $Bi_{a-x-y}M'^xM''^yO_{a-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ , $0 \leq y \leq 1$ , 化学量論からの $\delta$ )<br>ここで、 $M' = Er, Y, Tm, Yb, Tb, Lu, Nd, Sm, Dy, Sr, Hf, Th, Ta, Nb, Pb$<br>$Sn, In, Ca, Sr, La$ 及びそれらの混合物<br>$M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ 及びそれらの混合物   |  |   |
| 8.   | $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ (ここで、 $x$ は0~約1に等しい。)   |  |   |
| 9.   | 組成が米国特許第5306411号(マゼネック等)に開示されている $A_sA'^tB_uB'^vB''^wO_x$ 系列の物質の一つ、以下の通り:<br>$A$ はランタニド若しくはY又はそれらの混合物を表す;<br>$A'$ はアルカリ土類金属又はそれらの混合物を表す;<br>$B$ はFeを表す;<br>$B'$ はCr若しくはTi又はそれらの混合物を表す;<br>$B''$ はMn, Co, V, Ni若しくはCu又はそれらの混合物を表す;<br>$s, t, u, v, w$ 及び $x$ は以下のような数である:<br>$s/t = \text{約}0.01 \sim \text{約}10$<br>$0 < u = \text{約}0.01 \sim \text{約}1$ , $v = 0 \sim \text{約}1$ , $w = 0 \sim \text{約}1$ ;<br>$x = \text{この式において} A, A', B, B', B'' \text{の原子価を満足する数; 及び} 0.9 < (s+t)/(u+v+w) < 1.1$ |  |   |

【0038】

【表2】

|     |   |
|-----|---|
| 10. | $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ 系列の物質の一つ<br>ここで、MはFe又はCoを表す；<br>$x$ は0～約1に等しい；<br>$y$ は0～約1に等しい；<br>$\delta$ はこの式においてLa、Sr、Cu、及びMの原子価を満足する数である  |
| 11. | $Ce_{1-x}A_xO_{2-\delta}$ 系列の物質の一つ<br>ここで、Aはランタニド、Ru若しくはY又はそれらの混合物を表す；<br>$x$ は0～約1に等しい；<br>$\delta$ はこの式においてCe及びAの原子価を満足する数である   |
| 12. | $Sr_{1-x}Bi_xFeO_{3-\delta}$ 系列の物質の一つ<br>ここで、Aはランタニド若しくはY又はそれらの混合物を表す；<br>$x$ は0～約1に等しい；<br>$\delta$ はこの式においてCe及びAの原子価を満足する数である   |
| 13. | $Sr_xFe_yCo_zO_{3-\delta}$ 系列の物質の一つ<br>ここで、 $x$ は0～約1に等しい；<br>$y$ は0～約1に等しい；<br>$\delta$ はこの式においてSr、Bi及びFeの原子価を満足する数である   |
| 14. | 二相の混合導体（電子／イオン）：<br>$(Pd)_{0.5}/(YSZ)_{0.5}$<br>$(Pt)_{0.5}/(YSZ)_{0.5}$<br>$(LaCr_{1-x}Mg_xO_{3-\delta})_{0.5}/(YSZ)_{0.5}$<br>$(In_{0.05}Pt_{1.05})_{0.5}/(YSZ)_{0.5}$<br>$(In_{0.05}Pt_{1.05})_{0.5}/(YSZ)_{0.5}$<br>$(In_{0.5}Pr_{2.5}Zr_{2.5})_{0.5}/(YSZ)_{0.5}$<br>1～13に記載の物質に高温金属相（例えば、Pd、Pt、Ag、Au、Ti、Ta、W）を追加する任意の物質 |
| 15. | 組成が $WO97/41060$ （シュウォーツ等）に開示された $A_{2-x}A'_x B_{2-y}B'_y O_{3+z}$ 系列の物質の一つ、以下の通り：<br>Aはアルカリ土類金属又はそれらの混合物を表す；<br>A'はランタニド若しくはY又はそれらの混合物を表す；<br>Bは金属イオン又は3d遷移金属イオンの混合物及び群13の金属を表す；<br>B'は金属イオン又は3d遷移金属イオンの混合物及び群13の金属、ランタニド及びイットリウムを表す； $0 < x < 2$ ； $0 < y < 2$ ； $z$ はこの化合物を電荷中性にする   |
| 16. | 組成が $EP0732305A1$ （ダイアー等）に開示されている $Ln_x A'_x Co_y Fe_y Cu_z O_{3-z}$ 系列の物質の一つ、以下の通り：<br>Lnはf区画のランタニドを表す；<br>A'はSr又はCaを表す；<br>$x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x + x' = 1$ 、 $y + y' + y'' = 1$ 、 $0 < y \leq 0.4$<br>$z$ はこの化合物を電荷中性にする   |
| 17. | 化合物が $EP0931763A1$ （ダイアー等）に開示された $Ln_x A'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_{3-z}$ 系列の物質、以下の通り：<br>Lnはf区画のランタニドを表す；<br>群2からのA'；<br>群1、2、3及びf区画のランタニドからのA''<br>Ti及びCrを除いたd区画の遷移金属からのB、B'<br>$0 \leq x < 1$ 、 $0 < x' \leq 1$ 、 $0 < y < 1.1$ 、 $0 \leq y' < 1.1$ 、 $x + x' + x'' = 1$ 、 $0.1 > y + y' > 1.0$ 、 $z$ はこの化合物を電荷中性にする       |

【0039】上の表1に挙げたものに加えて、他の固体電解質材料も本発明の範囲内である（例えば、ジルコニア、セリア、ビスマス酸化物及びランタンガレート）。同様に、ランタンクロマイト、ランタンマガナイトを含めて接続体材料が固体酸化物燃料電池及び電動酸素発生器の適用品を製造するために好適に使用される。

【0040】明らかに、本発明は広く様々な工業用途に広い適用性を有している。例えば、本発明に従って製造

される皮膜には以下の特定の用途が意図される。（1）酸素又は水素輸送膜用途のための単一相の混合伝導性酸化物（例えば、ペロブスカイト）、（2）固体酸化物燃料電池及び電動酸素発生器用途のための単一相イオン導体の固体電解質（例えば、フルオライト）、（3）セラミック第2相を有する二相の混合導体、（4）金属の第2相を有する二相の混合導体、（5）固体酸化物燃料電池において使用する又は電気化学的電池の電極構造の接



続層として使用するための単一相の電子伝導性酸化物（例えば、ペロブスカイト）。

【0041】本発明の方法は、好ましくはプラズマ溶射法を使用するが、その代わりに高速度酸素燃料（HVOF）熱溶射を使用することもできる。プラズマ溶射を使用する例示として、ち密な気密セラミックOTM又はHTM皮膜の製造は、本発明の方法を使用して多孔質基材上にプラズマ溶射被着することにより好適に行われる。このプラズマ溶射は、典型的には40 $\mu$ m以下、好ましくは30 $\mu$ m以下、さらに好ましくは15～25 $\mu$ mの範囲の平均凝集粒度を有する細かい凝集粒度のセラミック粉体を使用して好適に行われる。別の例示として、多孔質のLa<sub>2</sub>Sr<sub>8</sub>Fe<sub>79</sub>Cr<sub>2</sub>Mg<sub>01</sub>O<sub>3</sub>（LSFCM）皮膜は、以下の例8でより詳しく説明するように、多孔質のLSFCM-m基材上に被着される。凝集体を形成するのに有用なそれぞれの粒子は典型的にはナノ結晶質の大きさから約5ミクロンの大きさを上限とするサイズの範囲にあり、超音速でプラズマ溶射が使用されるとき、ナノ結晶寸法が使用される。

【0042】本発明の方法を使用して多孔質の皮膜を製造するに際し、広範囲の細孔寸法及び空孔率を得ることができる。従って、例8に記載したLSFCM皮膜に関しては30%以上の空孔率と10ミクロンまでの細孔寸法が得られたが、溶射条件及び空孔形成剤を好適に調節すると、50%以上の多孔率と50 $\mu$ m以上の細孔サイズをその多孔質皮膜に与える。

【0043】以下に記載した例1～8では、プラズマ媒体（即ち、不活性ガス）、プラズマトーチ（又はプラズマガン若しくはアーク）及び使用した電源、プラズマ媒体と共に使用した粉体及び実施例において使用したプラズマトーチ操作の点をより詳しく説明する。簡潔に述べると、粉体粒子はプラズマ媒体と混合される。プラズマ媒体が添加された粒子の溶射粉体又はプラズマ溶射供給粉体は周知の凝集技術によって熱溶射する前に凝集化されて易流動性のプラズマ溶射供給粉体になる。従って、プラズマ媒体が添加された溶射セラミック金属及び／又は金属酸化物粒子の混合物は、このようにして好ましくは凝集化されてプラズマトーチ又は溶射ガンを使用することによって生じたプラズマブルーム中に同伴するのが容易になる。別法として、本発明の方法にプラズマアーク溶射法を使用することができる。好ましくは、プラズマ溶射供給粉体は均一な凝集粒度分布と5～80ミクロン、より好ましくは10～25ミクロンの範囲の平均粒度とを有している。

【0044】以下の例は例示することを意図しているが、本発明の範囲に決して限定されるものではない。

【0045】

【実施例】例1（比較例） 超音速プラズマ溶射によるLa<sub>2</sub>Sr<sub>8</sub>Fe<sub>79</sub>Cr<sub>2</sub>Mg<sub>01</sub>O<sub>3</sub>（LSFCM）皮膜の被着

LSFCM皮膜を超音速モードのプラズマ溶射によりステンレス鋼基材上に形成させた。噴霧乾燥したLSFCM粉体をプラズマ溶射ガンの中にプラクスエアー粉体供給器（商品名）を通してアルゴンキャリアガスによって垂直に供給した。超音速モードのプラズマ溶射を以下のように設定した。

【0046】プラズマ媒体

40slmのArと21slmのHe（ここで、slmは標準リットル／分である）。

【0047】プラズマトーチ及び電源

超音速モードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに900アンペア、29ボルト及び26キロワットの電源。

【0048】粉体及び供給

LSFCM粉体（20 $\mu$ mの凝集物）はプラクスエアースペシャリティーセラミックス社によって製造される。粉体をトーチの出口から10mm手前で4slmのアルゴンキャリアガスと共に30psiで且つ3.0rpmに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム／分の供給速度に等しい）によって供給した。

【0049】トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mmの間隔（step）で500mm／秒の走査で及び基材から75mmの距離で40回通す。階段パターンを左から右及び右から左のトーチ動作から構成し、逆送動作のライン間を3mmの間隔で繰り返す。

【0050】図1は、慣例の超音速プラズマ溶射によりステンレス鋼基材上に被着したLSFCM膜の横断面顕微鏡写真を示している。被着されたLSFCM皮膜は厚さが約250ミクロンであった。大きな亀裂は全く観察されなかったが、図1は皮膜の横断面全体にわたる残留細孔及び微小亀裂を明らかにしている。

【0051】例2 マッハIプラズマ溶射によるLSFCM皮膜の被着

LSFCM皮膜をステンレス鋼基材上にマッハIモードの超音速プラズマ溶射を使用して被着させた。溶射した粉体をトーチ中に例1に記載したのと同様の方法で供給した。マッハIモードのプラズマ溶射を以下のように設定した。

【0052】プラズマ媒体

40slmのAr並びに21slmのHe。

【0053】プラズマトーチ及び電源

マッハIモードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに900アンペア、34ボルト及び30キロワットの電源。

【0054】粉体及び供給

LSFCM粉体（20 $\mu$ mの凝集物）はプラクスエアースペシャリティーセラミックス社により製造される。粉体をトーチの出口から10mm手前で5.5slmのアルゴンキャリアガスと共に40psiで且つ3.0rpm

mに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム／分の供給速度に等しい）によって供給した。

#### 【0055】トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mmの間隔で500mm／秒の走査で及び基材から90mmの距離で40回通す。

【0056】図2は、マッハIIモードのプラズマ溶射によりステンレス基材上に被着させたL S F C M膜の横断面顕微鏡写真を示している。形成したL S F C M皮膜は厚さが約350ミクロンであった。皮膜の密度はプラズマの速度を上昇させることにより改善され、並びに最小の微小亀裂及び低い残留細孔が横断面に観察された。

#### 【0057】例3 マッハIIプラズマ溶射によるL S F C M皮膜の被着

L S F C M皮膜をステンレス鋼基材上にマッハIIモードの超音速プラズマ溶射を使用して被着させた。溶射した粉体をトーチの中に例2に記載したのと同様の方法で供給した。マッハIIモードのプラズマ溶射を以下のように設定した。

#### 【0058】プラズマ媒体

105slmのAr並びに40slmのHe。

#### 【0059】プラズマトーチ及び電源

マッハIIモードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに950アンペア、73ボルト及び69キロワットの電源。

#### 【0060】粉体及び供給

プラクスエアースペシャリティー社からの20ミクロン凝集物のL S F C M粉体。

【0061】トーチ出口から10mm手前で10slmアルゴンキャリアガスと共に100psiで且つ3.0rpmに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム／分の供給速度に等しい）によって供給。

#### 【0062】トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mm間隔で500mm／秒の走査で及び基材から90mmの距離で、鋼基材については40回、多孔質MgO基材については6回通す。

【0063】図3aは、ステンレス鋼基材上に形成した240μmのL S F C M膜の横断面顕微鏡写真を示している。この画像は図1及び2に示したのと同じ倍率下で撮影された。超音速モード（図1）及びマッハII（図2）により形成された膜と比較すると、マッハIIによるL S F C M膜は非常にち密で且つ亀裂のないものである。図3bは、多孔質のマグネシウム酸化物（MgO）基材上にマッハIIにより製造されたL S F C M膜の横断面のSEMを示している。図3bに示すように、～50ミクロンのち密なL S F C M膜（中間部の明るい部分）は、多孔質のMgO基材（下部の灰色の部分）とエポキシ（上部の暗い部分）との間である。エポキシはこの試料を固定するために使用された。図3bは、非常にち密なL S F C M膜を多孔質のMgO基材（～34%の空孔

率）上に被着することができることを示している。

【0064】マッハIIモードのプラズマ溶射により溶射されたL S F C M膜は、ち密且つ亀裂がないだけでなく均質であるように見え、それと共に膜と基材が良好に接着しているようにも見えることが指摘されるべきである。溶射された膜が単一相のペロブスカイト構造であることをXRDは示しており（図4）、このものはOTMとしての膜の理想的なものである。また、ICP分析（図5）は、溶射されたL S F C M膜が供給粉体と比較して実質的に同一組成であることを明らかにすることも示している。

【0065】例4 マッハIIプラズマ溶射によるLa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>（LSC）皮膜の被着  
LSC皮膜を多孔質のLSC-m（LSC+20重量%のPd/Ag）上にマッハIIモードの超音速プラズマ溶射を使用して被着させた。その溶射粉体をトーチの中に例1に記載したのと同様の方法で供給した。マッハIIモードのプラズマ溶射を以下のように設定した。

#### 【0066】プラズマ媒体

105slmのAr並びに40slmのHe。

#### 【0067】プラズマトーチ及び電源

マッハIIモードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに950アンペア、73ボルト及び69キロワットの電源。

#### 【0068】粉体及び供給

プラクスエアースペシャリティー社からの15ミクロンのLSC粉体。トーチ出口から10mm手前で10slmのアルゴンキャリアガスと共に100psiで且つ3.0rpmに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム／分の供給速度に等しい）によって供給。

#### 【0069】トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mmの間隔で500mm／秒の走査で及び基材から90mmの距離で8回通す。

【0070】図6は、多孔質のLSC-m基材上に被着させたLSC膜の横断面SEMを示している。このLSC膜はち密で且つ亀裂がなく、約50ミクロンの厚さであった。LSC/LSC-m複合材円板の高温透過試験を供給ガスとしてN<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスを及びパージガスとしてHeをそれぞれ使用して900℃で行った。多孔質のLSC-m基材（1.7mm）上の50μmのLSC膜について、80%のO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>供給ガスを使用して900℃で9sccm/cm<sup>2</sup>のO<sub>2</sub>流束を得た。図7は、供給ガスとして空気を使用して、プラズマ溶射されたLSC複合材円板の900℃での流束性能及び安定性を示している。500時間試験された後も、そのプラズマ溶射された皮膜は無傷の状態であり且つ基材と良好に接着したままであった。

【0071】例5 セラミックの第2相を有する二相混合導体の超音速プラズマ溶射による被着 [L S F C Mと50重量%のCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>（L S F C M-50C

GO) ]

LSFCM-50CGO皮膜を多孔質のLSFCM-50CGO基材上にマッハIIモードの超音速プラズマ溶射を使用して被着させた。溶射粉体をトーチの中に例1に記載したと同様の方法で供給した。マッハIIモードの超音速プラズマ溶射を以下のように設定した。

【0072】 プラズマ媒体

95slmのAr並びに45slmのHe。

【0073】 プラズマトーチ及び電源

マッハIIモードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに900アンペア、58ボルト及び52キロワットの電源。

【0074】 粉体及び供給

プラクスエアースペシャリティ社からの50重量%のCGOを混合したLSFCMの20ミクロンの凝集粉体。トーチ出口から10mm手前で10slmのアルゴンキャリアガスと共に100psiで且つ3.0rpmに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム/分の供給速度に等しい）によって供給。

【0075】 トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mmの間隔で500mm/秒の走査で及び基材から90mmの距離で8回通す。

【0076】 図8は、LSFCM-50CGO基材上に被着させたLSFCM-50CGO膜の横断面SEMを示している。このLSFCM-50CGO膜はち密で且つ亀裂がなく、約100ミクロンの厚さであった。高性能SEM観察は、LSFCM及びCGO被着物の両方が皮膜中に均一に分布していることを明らかにしている。また、図8に示すように、この膜も多孔質基材に良好に接着していた。

【0077】 例6 金属の第2相を有する二相混合導体の超音速プラズマ溶射による被着 [Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>と40重量%のPd (CGO-Pd)]

CGO-Pd皮膜を多孔質のLSFCM-50CGO基材上にマッハIIモードの超音速プラズマ溶射を使用して被着させた。溶射粉体をトーチの中に例1に記載したと同様の方法で供給した。マッハIIモードのプラズマ溶射を以下のように設定した。

【0078】 プラズマ媒体

95slmのAr並びに45slmのHe。

【0079】 プラズマトーチ及び電源

マッハIIモードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに900アンペア、58ボルト及び52キロワットの電源。

【0080】 粉体及び供給

プラクスエアースペシャリティ社からの40重量%のPdと混合したCGOの20ミクロンの凝集粉体。トーチ出口から10mm手前で10slmのアルゴンキャリアガスと共に100psiで且つ3.0rpmに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム/分の供

給速度に等しい）によって供給。

【0081】 トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mmの間隔で500mm/秒の走査で及び基材から90mmの距離で12回通す。

【0082】 図9は、多孔質のLSFCM-50CGO基材上に被着させたCGO-Pd膜の横断面SEMを示している。CGO-Pd膜はち密で且つ亀裂がなく、約200ミクロンの厚さであった。高性能SEM観察は、CGO及びPd被着物の両方が皮膜中に均一に分布していることを明らかにしている。また、図9に示すように、その膜も多孔質基材に良好に接着していた。

【0083】 例7 ナノ結晶質の凝集粉体を使用する超音速プラズマ溶射によるCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (CGO) イオン伝導性皮膜の被着 CGO皮膜を多孔質のLSFCM-50CGO基材上に超音速モードのプラズマ溶射により形成させた。噴霧乾燥したCGO粉体をトーチの中に例1に記載したと同様の方法で供給した。超音速モードのプラズマ溶射を以下のように設定した。

【0084】 プラズマ媒体

45slmのAr並びに21slmのHe（ここで、slmは標準リットル/分である）。

【0085】 プラズマトーチ及び電源

超音速モードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに900アンペア、29ボルト及び32キロワットの電源。

【0086】 粉体及び供給

CGO粉体（200nmの一次粒子の20μm凝集物）はプラクスエアースペシャリティセラミックス社により製造される。粉体をトーチ出口から10mm手前で4slmのアルゴンキャリアガスと共に30psiで且つ3.0rpmに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム/分の供給速度に等しい）によって供給した。

【0087】 トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mmの間隔で500mm/秒の走査で及び基材から90mmの距離で14回通す。

【0088】 図10は、多孔質のLSFCM-50CGO基材上に被着させたCGO膜の横断面SEMを示している。この膜はち密で且つ亀裂がなく、約100ミクロンの厚さであった。この膜は、厚さが均一であると共に層状構造が全く検出されず且つ多孔質の基材に良好に接着していた。

【0089】 例8 超音速プラズマ溶射によるLa<sub>2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.79</sub>Cr<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> (LSFCM) 皮膜の被着 多孔質のLSFCM皮膜を多孔質のLSFCM-m (LSFCM+20重量%のPd/Ag) 上に超音速モードのプラズマ溶射により形成させた。この例で使用した噴

霧乾燥させたL S F C M粉体を初めに15重量%のグラファイト（空孔形成剤）とブレンドし、次いでプラズマ溶射ガンの中にプラクスエアー粉体供給器を通してアルゴンキャリアガスで垂直に供給した。超音速モードのプラズマ溶射を以下のように設定した。

#### 【0090】プラズマ媒体

40slmのAr並びに16slmのHe（ここで、slmは標準リットル／分である）。

#### 【0091】プラズマトーチ及び電源

超音速モードのプラクスエアーSG-100プラズマトーチ並びに800アンペア、35ボルト及び28キロワットの電源。

#### 【0092】粉体及び供給

L S F C M粉体（20 $\mu$ mの凝集物）はプラクスエアースペシャリティセラミックス社により製造される。この粉体を15重量%のグラファイトと予備混合し、次いでトーチ出口から10mm手前で4slmのアルゴンキャリアガスと共に30psiで且つ3,0rpmに設定したプラクスエアー粉体供給器（ほぼ18グラム／分の供給速度に等しい）によって供給した。

#### 【0093】トーチ操作

基材に水平な階段パターンを3mmの間隔で500mm／秒の走査で及び基材から90mmの距離で16回通す。

【0094】プラズマ溶射条件の適切なセットを選択すること且つ一定量の空孔形成剤（グラファイト）とブレンドした粉体を使用することにより、多孔質のOTM皮膜を得ることができる。図11は、多孔質のL S F C M-m基材上に被着させた多孔質のL S F C M皮膜の横断面顕微鏡写真を示している。30%以上の空孔率と10ミクロンまでの細孔寸法をそのL S F C M皮膜に得ることができた。この方法はたやすく変更されて、使用される溶射条件及び空孔形成剤次第で50%以上の空孔率及び50 $\mu$ m以上の細孔寸法の多孔質皮膜を得ることができることを指摘されるべきである。

【0095】本発明はその特定の具体例に関して上に記載されたが、本明細書中に記載した発明の概念からはずれることなく多くの変更、調節及び変形ができることは明らかである。従って、その精神及び特許請求の範囲の広い範囲内に属する全てのそのような変更、調節及び変形を包含することを意図する。参照した全ての特許出願、特許及び他の刊行物は本明細書で引用している。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】例1に従って超音速プラズマ溶射することによりステンレス鋼基材上に被着させたL S F C M皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図である。

【図2】例2に従ってステンレス鋼基材上に被着させたL S F C M皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図である。

【図3】例3に従って酸化ステンレス鋼基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたL S F C M皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図（図3a）及び例3に従って多孔質のマグネシウム酸化物基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたL S F C M皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図（図3b）である。

【図4】皮膜が単一相のペロブスカイトの形状であることを示す例3のL S F C M皮膜のX線回折（「XRD」）図である。

【図5】皮膜と粉体とが組成的に同一であることを示す、例3のL S F C M皮膜と対照のL S F C M粉体との組成比較のグラフ図である。

【図6】例4に従って多孔質のL S C M基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたL S F C M皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。

【図7】供給ガスとして空気を使用する900℃でのマッハIIプラズマ溶射のL S C 複合円板の流束性能（図7a）及び安定性（図7b）を示す例5の製造皮膜のグラフ図である。

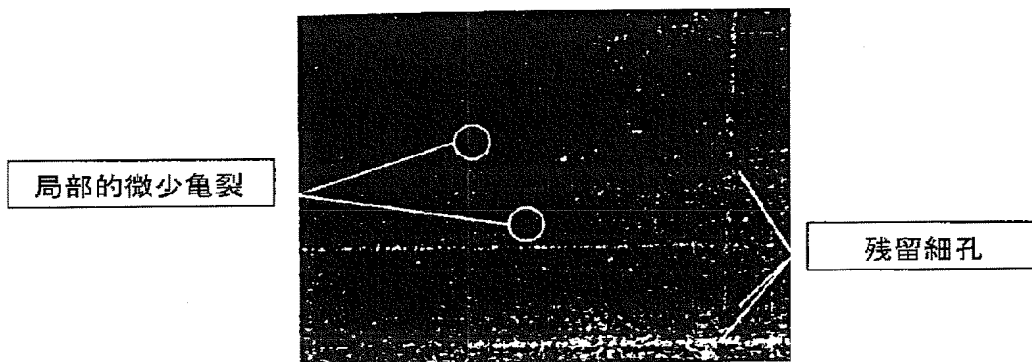
【図8】例5に従って多孔質のL S F C M-50CGO基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたL S F C M-50CGOの横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。

【図9】例6に従ってCGOと40重量%のパラジウムとの混合物を多孔質のL S F C M-50CGO基材上にマッハIIのプラズマ溶射により被着させたCGO-Pd皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。

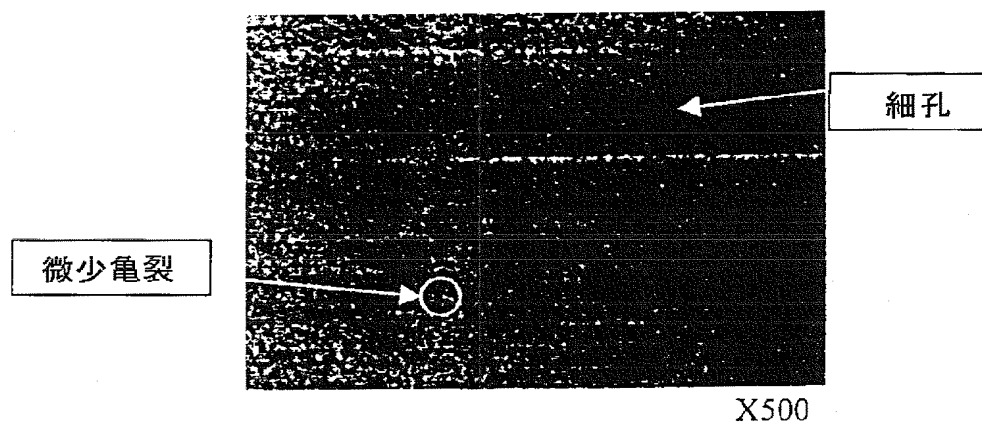
【図10】例7に従ってCGOの混合物を多孔質のL S F C M-50CGO基材上に超音速プラズマ溶射により被着させたCGO皮膜の横断面の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像図である。

【図11】例8に従ってL S F C M-m（L S F C Mと20重量%のPd/Agとからなる）基材上に超音速プラズマ溶射により被着させたL S F C M皮膜の500倍率での横断面顕微鏡写真画像図である。

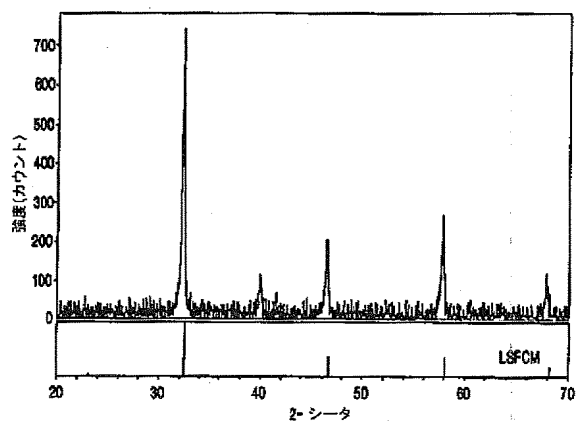
【図1】



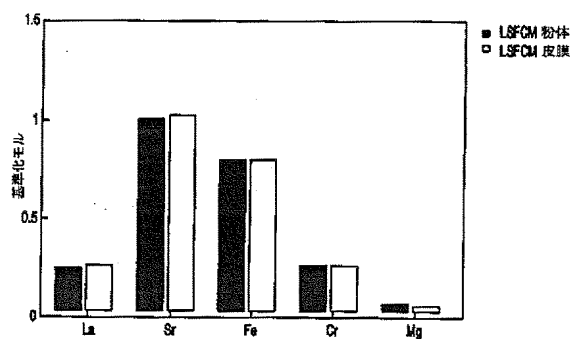
【図2】



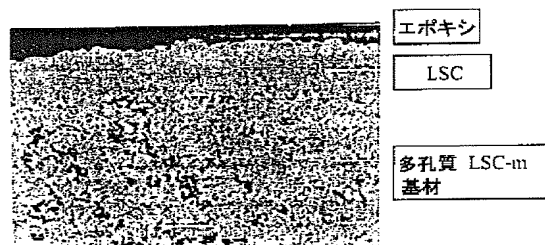
【図4】



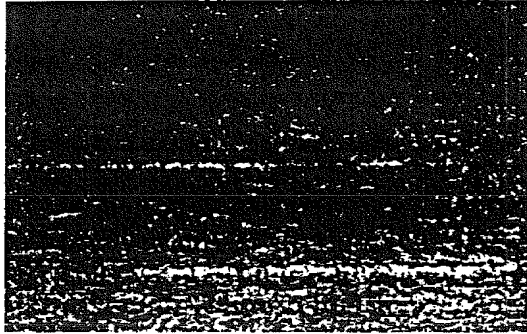
【図5】



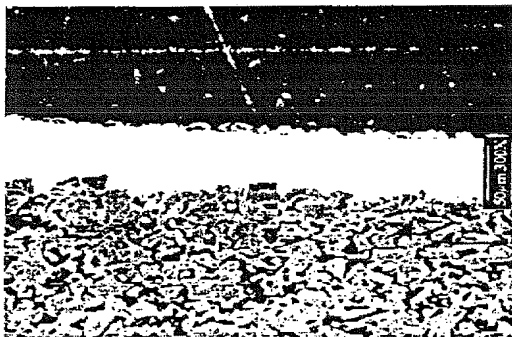
【図6】



【図3】



(a)

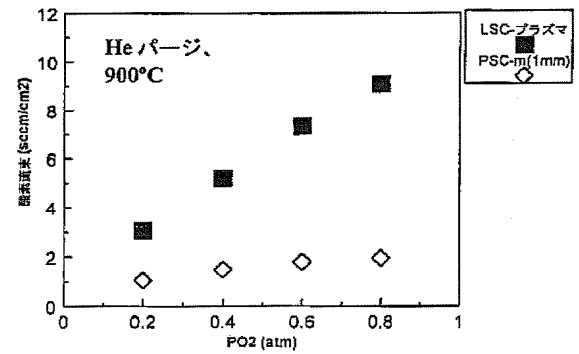


エポキシ

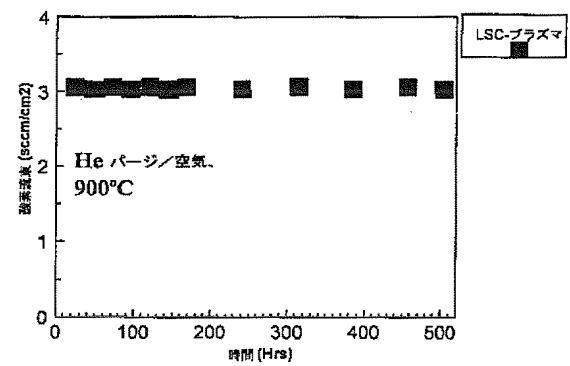
LSFCM  
膜多孔質  
MgO

(b)

【図7】

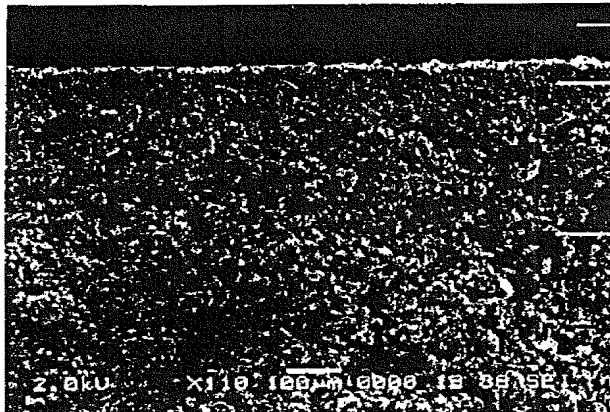


(a)



(b)

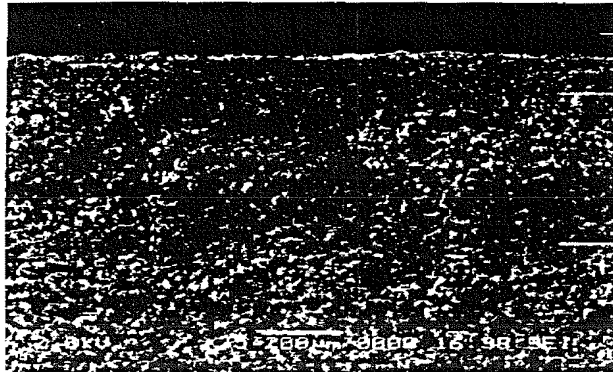
【図8】



エポキシ

LSFCM-50CGO  
膜多孔質 LSFCM-  
50CGO 基材

【図9】

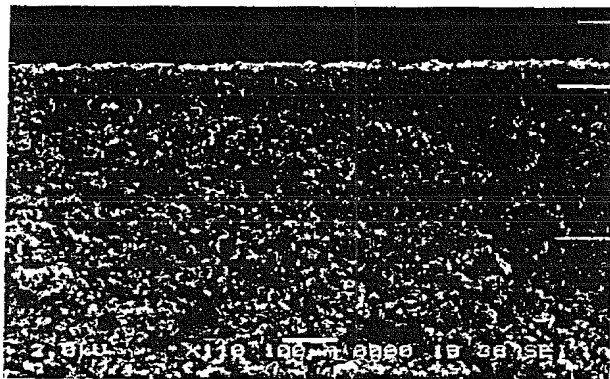


エポキシ

CGO-Pd 膜

多孔質 LSCM-  
50CGO 基材

【図10】

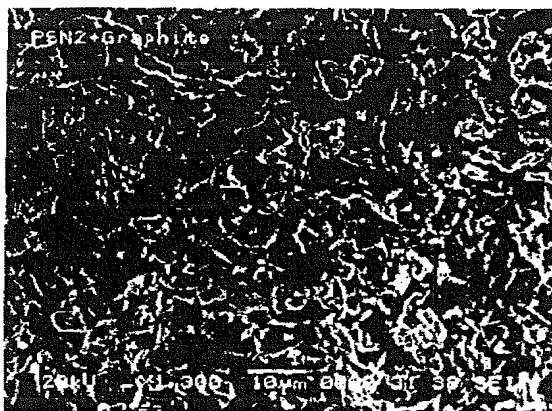


エポキシ

CGO 膜

多孔質 LSCM-  
50CGO 基材

【図11】



X 1300

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 2 3 C 4/12

H 0 1 B 1/06

識別記号

F I

C 2 3 C 4/12

H 0 1 B 1/06

テマコード (参考)

5 G 3 0 7

A 5 H 0 2 6

H O 1 M 8/02  
8/12  
// H O 1 B 5/14

H O 1 M 8/02 K  
8/12  
H O 1 B 5/14 Z

(72)発明者 ハンクン・チャン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ウィリアム  
ズビル、オールド・ライム・ドライブ36、  
ナンバー3  
(72)発明者 ラビ・ブラサド  
アメリカ合衆国ニューヨーク州イースト・  
アマスト、ヤードリー・レイン12  
(72)発明者 グレン・ホウィチャード  
アメリカ合衆国バージニア州センタービ  
ル、ポプラー・バリー・コート5301

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA06 MA31 MC03X  
NA45 NA50 PA01 PB62 PB66  
PC71  
4G075 AA24 AA27 AA30 BC10 CA63  
CA80 DA18 EB43 FB02 FB04  
4G076 AA02 AB02 BF05 CA12 DA30  
4K031 AA01 AB03 CB09 CB18 CB42  
CB49 DA01 DA04 EA07  
5G301 CA02 CA08 CD01 CE01  
5G307 GA05 GA06 GA08 GC02  
5H026 AA06 BB01 BB04 CX04 EE02  
EE11 HH01 HH03



## 【外国語明細書】

PLASMA SPRAYED OXYGEN TRANSPORT MEMBRANE COATINGSFIELD OF THE INVENTION

This invention relates generally to oxygen or hydrogen transport membranes, and more specifically to oxygen or hydrogen transport membranes fabricated by plasma spray deposition of small particles of ceramic, or metal, or a combination thereof, in order to provide a micro-crack-free coating on a substrate. Also disclosed is a multi-layer composite comprising a dense or porous substrate coated with a coating provided by supersonic plasma spray deposition. Also disclosed is subsonic plasma spray deposition of single phase or dual phase nanocrystalline particles of ceramic or metal, or a combination thereof, to form a crack-free oxygen transport membrane on a substrate.

U.S. GOVERNMENT RIGHTS

The U.S. Government has a paid-up license in this invention and the right in limited circumstances to require the patent owner to license others on reasonable terms as provided for by the terms of Cooperative Agreement No. 70NANB5H1065 awarded by the National Institute of Standards and Technology.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Oxygen transport membranes ("OTMs") are useful for separating oxygen from gas mixtures containing oxygen, and the OTMs desirably are fabricated using a mixed conductor ceramic membrane, and the resulting membrane desirably has high oxygen selectivity. Illustrative ceramic compositions are disclosed in U.S. Patent Nos. 5,342,431 (Anderson et al.); 5,648,304 (Mazanec et

al.); 5,702,999 (Mazanec et al.); 5,712,220 (Carolan et al.); and 5,733,435 (Prasad et al.). All of these references are incorporated herein by reference in their entireties. In analogous fashion, other selective ion-transport membranes, such as hydrogen transport membranes ("HTMs") are suitably fabricated to selectively permit hydrogen to pass through the membrane while not allowing other ions to pass.

Thus, the OTMs possess the characteristic of "oxygen selectivity", meaning that only oxygen ions are transported across the membrane, with the exclusion of other elements and ions. Likewise, the HTMs possess the characteristic of "hydrogen selectivity", meaning that only hydrogen ions are transported across the membrane, with the exclusion of other elements and ions. The OTM's and HTMs can be fabricated from ceramics, or metals, or a combination thereof. Suitable ceramics for use as the membrane material include single phase mixed conductor perovskites and dual phase metal/metal oxide combinations. Particularly advantageous solid electrolyte ceramic membranes are made from inorganic oxides, typically containing calcium- or yttrium-stabilized zirconium or analogous oxides having a fluorite or perovskite structure. Exemplary ceramic compositions are disclosed in U.S. Patent Nos. 5,702,959 to Mazanec et al.; 5,712,220 to Carolan et al.; and 5,733,435 to Prasad et al., all of which are incorporated herein by reference in their entirety. The use of such membranes in gas purification applications is described in U.S. Patent No. 5,733,069 to Prasad et al., which is also incorporated herein by reference in its entirety. Particularly effective OTMs comprise dense films of

perovskite-type oxides on porous substrates since these OTMs are particularly good mixed conductors. For example, a computer-simulated model of an OTM having both a dense layer and a contiguous porous layer, wherein the dense layer is said to have no connected through porosity, is disclosed in U.S. Patent 5,240,480 to Thorogood et al., incorporated herein by reference in its entirety. Multilayer OTM composites having, for example, a porous layer and a contiguous denser layer, can have advantageous properties including enhanced oxygen selectivity.

Thin film coatings of oxygen transport membranes, such as the perovskites, are particularly desirable because the ideal oxygen flux is inversely proportional to the thickness of the membrane. On this basis, a thin film is preferred since it permits higher oxygen fluxes and reduced surface area, as compared to thicker films, thus resulting in lower membrane operating temperatures and smaller oxygen pressure differentials across the electrolyte during operation of the membrane.

Heretofore, several techniques have been described for fabricating dense OTM coatings, including chemical vapor deposition, electrostatic spray depositions, electrochemical vapor deposition, sputtering, spray pyrolysis, sol-gel thin film processing, and laser ablation. By way of illustration, a technical journal article by Y. Teraoka et al entitled "Preparation of Dense Film of Perovskite-Type Oxide on Porous Substrate", appearing in Nippon Seramkkusu Kyokai Gakiyutsu Ronbunshi (Japanese Version) Volume 97, November 5, 1989 compared sputtering with suspension spray deposition, and concluded that the sputtering

process produced a lot of cracks, resulting in a failure to form dense films, whereas improved dense films were formed using the suspension spray deposition technique.

As another illustration, U.S. Patent 5,439,706 to Richards et al discloses a method for manufacturing OTMs using organometallic chemical vapor deposition. Nonetheless, although chemical vapor deposition processes are suitably employed to produce dense, gas-tight ceramic thin films, these processes have the disadvantages of being time consuming, requiring expensive processing equipment, and typically employing toxic precursor chemicals. Further, stoichiometry control for purposes of the formation of the oxide film is difficult to maintain using these processes. The physical deposition processes, such as sputtering and laser ablation, also have distinct disadvantages, since they are typically complex processes, often requiring vacuum systems, and typically employing low deposition rates that don't lend themselves to use for commercial production of OTMs.

Yet another alternative is thermal spraying. Thermal spraying involves spraying a molten powder of metal or metal oxide onto the surface of a substrate using a plasma or thermal spray gun. In short, it is a heat and momentum-related process involving energy transfer that is attributable to enthalpy and velocity, and the resulting spray coating on a substrate provides strong mechanical bonding of the coating to the substrate without undesirable overheating in view of very short processing times. Thermal spraying processes include plasma spraying and high velocity oxygen fuel ("HVOF") spraying.

Heretofore, plasma spraying has been disclosed for use in fabricating dense lanthanum chromite interconnectors for solid oxide fuel cell applications. Unfortunately, the resulting coating typically is porous and contains significant numbers of microcracks, necessitating a subsequent heat-treating step at temperatures of from 1450 to 1550 degrees Centigrade in order to provide the desired dense, microcrack-free coating. Illustrative of the use of plasma deposition in the preparation of electrically conductive interconnection layers on an electrode structure of an electrochemical cell are the disclosures provided in U.S. Patent 5,391,440 to Kuo et al., incorporated herein by reference in its entirety. There are several disadvantages associated with the invention disclosed in Kuo et al., namely (1) the sub-sonic plasma spraying step provides a coating on the electrode substrate that contains unwanted microcracks, (2) the plasma spray requires the use of a "flux" or "liquid phase former" that risks introducing unwanted elements into the coating, and (3) a post-spraying heat-treating step is required to "heal" the resulting microcracks.

Heretofore there has been no disclosure of the use of plasma deposition methodology of any kind, much less supersonic plasma deposition, in the preparation of dense, microcrack-free coatings, for use as oxygen transport membranes, without a post plasma spraying heat treating step, to the knowledge of the present inventors. In addition, there has been no disclosure of the use of supersonic plasma deposition to provide microcrack-free thermal barrier or interconnector coatings. Further, there has been no disclosure of the

use of subsonic plasma spraying of nanocrystalline particles to produce such microcrack-free coatings.

Fast, cost-effective methods are needed for fabricating dense, thin-film, gas-tight oxygen or hydrogen transport membrane coatings, that are free of microcracks, on dense or porous substrates. The present invention provides one such method for fabricating these OTMs and HTMs using supersonic, sonic or subsonic speed plasma spraying to provide the desired coating.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

In one aspect, the present invention relates to a method for fabricating an oxygen or hydrogen transport membrane comprising spraying a single phase ionic, electronic or mixed-conducting or dual phase mixed conducting composition (advantageously comprising particles of ceramic, or metal, or a combination thereof) in plasma form, in the presence of an inert gas as a plasma medium, at a supersonic speed from a plasma torch, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the oxygen or hydrogen transport membrane in the form of a microcrack-free ceramic coating on the substrate.

In another aspect, the present invention relates to a method of fabricating an oxygen or hydrogen transport membrane comprising spraying particles of a single or dual phase composition comprising particles of ceramic or metal, or a combination thereof, in plasma form, in the presence of an inert gas as a plasma medium, at sonic or subsonic speed from a plasma torch, with the proviso that said particles are agglomerates of nanocrystalline size if the plasma is

employed at subsonic speed, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the oxygen or hydrogen transport membrane comprising a porous or dense ceramic coating on the substrate.

In still another aspect, the present invention relates to a method of forming a dense OTM or HTM coating on a substrate which comprises providing a single or dual phase ceramic-forming feed powder in admixture with an inert gas plasma spray medium, and thermal spraying the feed powder in the plasma spray medium onto a porous or dense substrate in order to form the dense OTM or HTM coating on the substrate.

In yet another aspect, the present invention relates to a microcrack-free oxygen or hydrogen transport membrane produced by a method comprising spraying, at a supersonic speed, particles of a single or dual phase composition comprising particles of ceramic, metal, or a combination thereof, in plasma form, in a flux-free plasma medium of an inert gas, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the oxygen or hydrogen transport membrane in the form of a microcrack-free coating on the substrate.

In yet another aspect, the present invention relates to a microcrack-free oxygen transport membrane produced by a method comprising spraying single or dual phase powder particles of ceramic, or metal, or a combination thereof, in a plasma medium comprising an inert gas by high velocity oxygen fuel thermal spray at a supersonic speed, and depositing the particles onto a porous or dense substrate in order to provide the

oxygen transport membrane in the form of a microcrack-free ceramic coating on the substrate.

In still another aspect, the present invention relates to a multi-layer composite comprising a dense or porous substrate and a microcrack-free coating on the substrate, said coating being prepared by spraying particles of a single or dual phase composition comprising particles of ceramic, or metal, or a combination thereof, in plasma form, in the presence of an inert gas as a plasma medium, at sonic or subsonic speed from a plasma torch, with the proviso that said particles are of nanocrystalline size if the plasma is employed at subsonic speed, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the multi-layer composite.

In yet another aspect, the present invention relates to a single phase ionic conductor, suitable for use in solid oxide fuel cell or electrically-driven oxygen generator applications, fabricated by spraying single phase powder particles of ceramic, or metal, or a combination thereof, in a plasma medium comprising an inert gas, at supersonic speed, and depositing the particles onto a porous or dense substrate in order to provide the single phase ionic conductor in the form of a microcrack-free ceramic coating on the substrate.

In still another aspect, the present invention relates to a single phase electronic conducting oxide, useful for interconnector applications, fabricated by spraying single phase powder particles of ceramic, in a plasma medium comprising an inert gas, at supersonic speed, and depositing the particles onto a porous or dense substrate in order to provide the single phase



electronic conductor in the form of a microcrack-free ceramic or metal coating on the substrate.

These and other aspects will become apparent upon reading the following description of the invention.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a cross-sectional photomicrograph representation at 500X magnification of a LSFCM coating deposited on a stainless steel substrate by subsonic plasma spraying in accordance with Example 1. This photomicrograph representation depicts a 250 microns thick, dense, uniform coating having localized residual porosity and localized microcracks.

Figure 2 is a cross-sectional photomicrograph representation at 500X magnification of a LSFCM coating deposited on a stainless steel substrate in accordance with Example 2. This photomicrograph representation depicts a 350 microns thick, dense, uniform coating having reduced porosity and a minimal number of microcracks, as compared to the coating of Example 1.

Figure 3a is a cross-sectional photomicrograph representation at 500X magnification of a LSFCM coating deposited by a Mach II plasma spraying on a stainless steel oxide substrate in accordance with Example 3. This photomicrograph representation depicts an approximately 240 microns thick, highly dense, and crack-free uniform coating as compared to the coating of Example 1.

Figure 3b is a cross-sectional scanning electron microscopy ("SEM") representation of a LSFCM coating deposited by a Mach II plasma spraying on a porous magnesium oxide substrate in accordance with Example 3. This SEM representation depicts an approximately 50

microns thick, highly dense, uniform and crack-free LSFCM coating as compared to the coating of Example 1.

Figure 4 is an x-ray diffraction ("XRD") representation of the LSFCM coating of Example 3 showing that the coating is in the form of a single phase perovskite.

Figure 5 is a graphical representation of a compositional comparison between the LSFCM coating of Example 3 with comparison LSFCM powder demonstrating that the coating and the powder are compositionally identical.

Figure 6 is a cross-sectional scanning electron microscopy ("SEM") representation of a LSFCM coating deposited by a Mach II plasma spraying on a porous LSCM substrate in accordance with Example 4. This SEM representation depicts an approximately 50 microns thick, dense, crack-free, uniform LSFCM coating.

Figure 7 is a graphical representation of the product of Example 5 showing flux performance and the stability of a Mach II plasma spraying LSC composite disc at 900 degrees Centigrade using air as a feed gas.

Figure 8 is a cross-sectional scanning electron microscopy ("SEM") representation of a LSFCM-50CGO coating deposited by Mach II plasma spraying on a porous LSFCM-50CGO substrate in accordance with Example 5. This SEM representation depicts an approximately 100 microns thick, dense, crack-free, uniform LSFCM-50CGO coating having both LSFCM and CGO deposits uniformly distributed throughout the coating.

Figure 9 is a cross-sectional scanning electron microscopy ("SEM") representation of a CGO-Pd coating deposited by Mach II plasma spraying of a mixture of CGO and 40 weight percent of palladium on a porous

LSFCM-50CGO substrate in accordance with Example 6. This SEM representation depicts an approximately 200 microns thick, dense, crack-free uniform CGO-Pd coating on the porous LSFCM-50CGO substrate.

Figure 10 is a cross-sectional scanning electron microscopy ("SEM") representation of a CGO coating deposited by subsonic plasma spraying of a mixture of CGO on a porous LSFCM-50CGO substrate in accordance with Example 7. This SEM representation depicts an approximately 100 microns thick, dense, crack-free uniform CGO coating on the porous LSFCM-50CGO substrate.

Figure 11 is a cross-sectional photomicrograph representation at 500X magnification of a LSFCM coating deposited by subsonic plasma spraying on a LSFCM-m (consisting of LSFCM plus 20 wt. percent of Pd/Ag) substrate in accordance with Example 8. This photomicrograph representation depicts a 200 microns thick, porous coating having a porosity of greater than 30 percent and a pore size of greater than 10 microns.

#### DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION

It has now been surprisingly found by the present inventors that supersonic plasma spraying, using spray modes in the Mach I to Mach II range, are suitably employed to fabricate OTMs and HTMs comprising a uniform, dense, essentially microcrack-free coating of a ceramic, or metal, or combination thereof, composition on a porous or dense substrate. The method of the present invention is particularly useful in the rapid, cost-effective fabrication of OTMs and HTMs based upon thin plasma sprayed coatings. These thin coatings afford particular advantage during use of the

OTM since it is axiomatic that the ideal oxygen flux is inversely proportional to the thickness of the membrane. Thus, OTMs produced using plasma spray fabrication in accordance with the present invention will provide advantages in both production and use. During use, the thin coatings made in accordance with the present invention enable operation of the OTM using higher oxygen fluxes, reduced membrane areas, lower membrane operating temperatures, and smaller oxygen partial pressure differentials across the electrolyte, as compared to conventionally produced OTMs.

Ceramic coatings useful in the present invention are suitably formed from an inorganic oxide, typified by calcium- or yttrium- stabilized zirconia or analogous oxides having a fluorite or perovskite structure. The OTM, fabricated by plasma deposition of a ceramic coating onto a suitable substrate, advantageously have a nominal coating thickness of under 500 microns, preferably less than 300 microns thick, more preferably less than 100 microns thick. The OTM is useful for transporting oxygen ions and electrons at the prevailing oxygen partial pressure in the temperature range of from 450°C to about 1200°C when an oxygen chemical potential difference is maintained across the ion transport membrane surface caused by maintaining a positive ratio of oxygen partial pressures across the ion transport membrane. OTM's oxygen ion conductivity is typically in the range of between 0.01 and 100 S/cm where S is reciprocal ohms (1/ohms).

Suitable ceramic materials for fabricating OTMs in accordance with the present invention include perovskites and dual phase metal/metal oxide

combinations as listed in Table 1. Illustrative perovskites include  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ ,  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ , and  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-z}$ . Since the reactive environment on the anode side of the oxygen-selective ion transport membrane, in many applications, creates very low partial oxygen pressures, the chromium-containing perovskites listed in Table 1 may be preferred materials since these tend to be stable in the low partial oxygen pressure environment. The chromium-containing perovskites are not typically decomposed at very low oxygen partial pressures.

In fabricating OTMs in accordance with the method of the present invention, the plasma sprayed coating can be composed of the same composition as the underlying substrate, or it can be fabricated from a different material. By way of example, an OTM is suitably prepared by plasma spraying a dense perovskite coating onto a porous perovskite substrate that is compositionally identical to that of the coating. Alternatively, the coating and the substrate can be compositionally different, as illustrated by the various substrate/coating combinations described in the working examples hereinbelow. In any event, the plasma sprayed coating enhances the oxygen surface exchange of the OTM. Compositionally, the ceramic powder used in the plasma spray method of this invention can be employed to provide a compositionally-identical single-phase ceramic coating, as illustrated by Example 3 presented hereinbelow.

Table I: Mixed Conducting Solid Electrolytes

| Material Composition  |   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|-----------------------|---|--------------------|--------------|--------------|--|-----------------|--------------|--|---------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|--|-----------------|--------------|--|--------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|--|-----------------|-------------|--|---------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|--|-----------------|--------------|--|--------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------|--|-----------------|-------------|--|-----------------|-------------|--|---------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------|--|-----------------|-------------|--|-----------------|-------------|--|--------------|--------------|
| 1.                    | $(La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ , $0 \leq y \leq 1$ , $\delta$ from stoichiometry)   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 2.                    | $SrMnO_{3-\delta}$ ( $\delta$ from stoichiometry)<br>$SrMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ( $0 \leq y \leq 1$ , $\delta$ from stoichiometry)<br>$Sr_{1-x}Na_xMnO_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ , $\delta$ from stoichiometry)   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 3.                    | $BaFe_{0.5}Co_{0.5}YO_3$<br>$SrCeO_3$<br>$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $0 < \delta \leq 1$ , $\delta$ from stoichiometry)   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 4.                    | $La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.6}$ ; $Pr_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.6}$   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 5.                    | $A_xA'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_{3-\delta}$ ( $x, x', x'', y, y', y''$ all in 0-1 range)<br>Where: A, A', A'' = from groups 1, 2, 3 and f-block lanthanides<br>B, B', B'' = from d-block transition metals<br>$\delta$ from stoichiometry   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 6.                    | <table border="0"> <tr> <td>(a) Co-La-Bi type:</td> <td>Cobalt oxide</td> <td>15-75 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Lanthanum oxide</td> <td>13-45 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Bismuth oxide</td> <td>17-50 mole %</td> </tr> <tr> <td>(b) Co-Sr-Ce type:</td> <td>Cobalt oxide</td> <td>15-40 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Strontium oxide</td> <td>40-55 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Cerium oxide</td> <td>15-40 mole %</td> </tr> <tr> <td>(c) Co-Sr-Bi type:</td> <td>Cobalt oxide</td> <td>10-40 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Strontium oxide</td> <td>5-50 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Bismuth oxide</td> <td>35-70 mole %</td> </tr> <tr> <td>(d) Co-La-Ce type:</td> <td>Cobalt oxide</td> <td>10-40 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Lanthanum oxide</td> <td>10-40 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Cerium oxide</td> <td>30-70 mole %</td> </tr> <tr> <td>(e) Co-La-Sr-Bi type:</td> <td>Cobalt oxide</td> <td>15-70 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Lanthanum oxide</td> <td>1-40 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Strontium oxide</td> <td>1-40 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Bismuth oxide</td> <td>25-50 mole %</td> </tr> <tr> <td>(f) Co-La-Sr-Ce type:</td> <td>Cobalt oxide</td> <td>10-40 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Lanthanum oxide</td> <td>1-35 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Strontium oxide</td> <td>1-35 mole %</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Cerium oxide</td> <td>30-70 mole %</td> </tr> </table> | (a) Co-La-Bi type: | Cobalt oxide | 15-75 mole % |  | Lanthanum oxide | 13-45 mole % |  | Bismuth oxide | 17-50 mole % | (b) Co-Sr-Ce type: | Cobalt oxide | 15-40 mole % |  | Strontium oxide | 40-55 mole % |  | Cerium oxide | 15-40 mole % | (c) Co-Sr-Bi type: | Cobalt oxide | 10-40 mole % |  | Strontium oxide | 5-50 mole % |  | Bismuth oxide | 35-70 mole % | (d) Co-La-Ce type: | Cobalt oxide | 10-40 mole % |  | Lanthanum oxide | 10-40 mole % |  | Cerium oxide | 30-70 mole % | (e) Co-La-Sr-Bi type: | Cobalt oxide | 15-70 mole % |  | Lanthanum oxide | 1-40 mole % |  | Strontium oxide | 1-40 mole % |  | Bismuth oxide | 25-50 mole % | (f) Co-La-Sr-Ce type: | Cobalt oxide | 10-40 mole % |  | Lanthanum oxide | 1-35 mole % |  | Strontium oxide | 1-35 mole % |  | Cerium oxide | 30-70 mole % |
| (a) Co-La-Bi type:    | Cobalt oxide  | 15-75 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Lanthanum oxide   | 13-45 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Bismuth oxide   | 17-50 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| (b) Co-Sr-Ce type:    | Cobalt oxide  | 15-40 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Strontium oxide   | 40-55 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Cerium oxide  | 15-40 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| (c) Co-Sr-Bi type:    | Cobalt oxide  | 10-40 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Strontium oxide   | 5-50 mole %        |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Bismuth oxide   | 35-70 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| (d) Co-La-Ce type:    | Cobalt oxide  | 10-40 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Lanthanum oxide   | 10-40 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Cerium oxide  | 30-70 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| (e) Co-La-Sr-Bi type: | Cobalt oxide  | 15-70 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Lanthanum oxide   | 1-40 mole %        |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Strontium oxide   | 1-40 mole %        |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Bismuth oxide   | 25-50 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| (f) Co-La-Sr-Ce type: | Cobalt oxide  | 10-40 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Lanthanum oxide   | 1-35 mole %        |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Strontium oxide   | 1-35 mole %        |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
|                       | Cerium oxide  | 30-70 mole %       |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 7.                    | $Bi_{2-x-y}M'_xM_yO_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ , $0 \leq y \leq 1$ , $\delta$ from stoichiometry)<br>Where: M' = Er, Y, Tm, Yb, Tb, Lu, Nd, Sm, Dy, Sr, Hf, Th, Ta, Nb, Pb<br>Sn, In, Ca, Sr, La and mixtures thereof<br>M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and mixtures thereof   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 8.                    | $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ where, x equals from zero to about 1.   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |
| 9.                    | One of the materials of $A_sA'_tB_uB'_vB''_wO_x$ family whose composition is disclosed in U.S. Patent 5,306,411 (Mazanec et al.) as follows:<br>A represents a lanthanide or Y, or a mixture thereof;<br>A' represents an alkaline earth metal or a mixture thereof;<br>B represents Fe;<br>B' represents Cr or Ti, or a mixture thereof;<br>B'' represents Mn, Co, V, Ni or Cu, or a mixture thereof;<br>And s, t, u, v, w, and x are numbers such that:<br>s/t equals from about 0.01 to about 100;<br>u equals from about 0.01 to about 1;<br>v equals from zero to about 1;<br>w equals from zero to about 1;   |                    |              |              |  |                 |              |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                    |              |              |  |                 |             |  |               |              |                    |              |              |  |                 |              |  |              |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |               |              |                       |              |              |  |                 |             |  |                 |             |  |              |              |

|     |  |
|-----|--|
|     | <p>x equals a number that satisfies the valences of the A, A', B, B', B'' in the formula; and <math>0.9 &lt; (s+t)/(u+v+w) &lt; 1.1</math></p>   |
| 10. | <p>One of the materials of <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-z}</math> family, where:<br/> M represents Fe or Co;<br/> x equals from zero to about 1;<br/> y equals from zero to about 1;<br/> δ equals a number that satisfies the valences of La, Sr, Cu, and M in the formula</p>  |
| 11. | <p>One of the materials of <math>\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-\delta}</math> family, where:<br/> A represents a lanthanide, Ru, or Y; or a mixture thereof;<br/> x equals from zero to about 1;<br/> δ equals a number that satisfies the valences of Ce and A in the formula</p>  |
| 12. | <p>One of the materials of <math>\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}</math> family, where:<br/> A represents a lanthanide, or Y, or a mixture thereof;<br/> x equals from zero to about 1;<br/> δ equals a number that satisfies the valences of Ce and A in the formula</p>   |
| 13. | <p>One of the materials of <math>\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}</math> family, where:<br/> x equals from zero to about 1;<br/> y equals from zero to about 1;<br/> δ equals a number that satisfies the valences of Sr, Bi and Fe in the formula</p>   |
| 14. | <p>Dual phase mixed conductors (electronic/ionic):<br/> <br/> <math>(\text{Pd})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}</math><br/> <math>(\text{Pt})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}</math><br/> <math>(\text{LaCr}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta})_{0.5}(\text{YSZ})_{0.5}</math><br/> <math>(\text{In}_{90}\text{Pt}_{10})_{0.6}/(\text{YSZ})_{0.5}</math><br/> <math>(\text{In}_{50}\text{Pt}_{50})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}</math><br/> <math>(\text{In}_{55}\text{Pr}_{2.5}\text{Zr}_{2.5})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}</math><br/> <br/> Any of the materials described in 1-13, to which a high temperature metallic phase (e.g, Pd, Pt, Ag, Au, Ti, Ta, W) is added</p> |
| 15. | <p>One of the materials of <math>\text{A}_{2-x}\text{A}'_x\text{B}_{2-y}\text{B}'_y\text{O}_{5+z}</math> family whose composition is disclosed in WO 97/41060 (Schwartz et al.) as follows:<br/> A represents an alkaline earth metal or a mixture thereof;<br/> A' represents a lanthanide or Y, or a mixture thereof;<br/> B represents a metal ion or mixtures of 3d transition metal ions and group 13 metals;<br/> B' represents a metal ion or mixtures of 3d transition metal ions and group 13 metals, the lanthanides and yttrium;<br/> <math>0 &lt; x &lt; 2</math>; <math>0 &lt; y &lt; 2</math>; z renders the compound charge neutral</p>       |
| 16. | <p>One of the materials of <math>\text{Ln}_x\text{A}'_x\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{Cu}_{y''}\text{O}_{3-z}</math> family whose composition is disclosed in EP 0 732 305 A1 (Dyer et al.) as follows:<br/> Ln represents a f block lanthanide;<br/> A' represents Sr or Ca;<br/> <math>x &gt; 0</math>, <math>y &gt; 0</math>, <math>x+x'=1</math>, <math>y+y'+y''=1</math>, <math>0 &lt; y \leq 0.4</math><br/> z renders the compound charge neutral</p>  |
| 17. | <p>One of the materials of <math>\text{Ln}_x\text{A}'_x\text{A}''_{x''}\text{B}_y\text{B}'_y\text{B}''_{y''}\text{O}_{3-z}</math> family whose composition is disclosed in EP 0 931</p>  |

|   |
|---|
| 763 Al (Dyer et al.) as follows:<br>Ln represents a f block lanthanide;<br>A' from groups 2;<br>A'' from groups 1, 2, 3 and f-block lanthanides<br>B, B' from d-block transition metals excluding Ti and Cr<br>$0 \leq x < 1$ , $0 < x' \leq 1$ , $0 < y < 1.1$ , $0 \leq y' < 1.1$ ,<br>$x + x' + x'' = 1.0$ , $1.1 > y + y' > 1.0$ , z renders the compound charge<br>neutral |
|---|

Other solid electrolyte materials, besides those listed in Table I above, are within the scope of the present invention, such as zirconia, ceria, bismuth oxides, and lanthanum gallate. Likewise, interconnector materials, including lanthanum chromite, lanthanum manganite, are suitably employed for fabricating solid oxide fuel cell and electrically-driven oxygen generator applications.

Clearly, the present invention has wide application to a wide variety of industrial uses. Illustratively, the following specific applications are envisioned for the coatings made in accordance with the present invention: (1) single phase mixed conducting oxides (e.g. perovskites) for oxygen or hydrogen transport membrane applications, (2) single phase ionic conductor solid electrolyte (e.g., fluorites) for solid oxide fuel cell and electrically driven oxygen generator applications, (3) dual phase mixed conductors with a ceramic second phase, (4) dual phase mixed conductors with a metallic second phase, and (5) single phase electronic conducting oxides (e.g., perovskites) for use in solid oxide fuel cell or as an interconnection layer on an electrode structure of an electrochemical cell.

The method of the present invention preferably employs plasma spray methodology, but alternatively can use high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spray. As an illustration of the plasma spray use, the



fabrication of a dense, gas tight ceramic OTM or HTM coating is suitably effected by plasma spray deposition onto a porous substrate using the method of this invention. The plasma spraying is suitably carried out using fine agglomerated sizes of ceramic powder, typically having an average agglomerated particle size of less than 40  $\mu\text{m}$ , preferably less than 30  $\mu\text{m}$ , most preferably in the range of 15-25  $\mu\text{m}$ . As another illustration, a porous  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.79}\text{Cr}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_3$  (LSFCM) coating deposited on a porous LSFCM-m substrate, as described in more detail in Example 8 hereinbelow. Individual particles useful in preparing the agglomerates typically range in size from nanocrystalline size to an upper limit of about 5 microns in size, and the nanocrystalline size is employed when plasma spray at subsonic speeds is used.

In fabricating porous coatings using the method of the present invention, a wide range of pore sizes and porosities are obtainable. Thus, although a porosity of more than 30% with a pore size of up to 10 micron was obtained for the LSFCM coating described in Example 8, the spray conditions and the pore former are suitably modified to provide a porosity greater than 50% and a pore size of greater than 50  $\mu\text{m}$  for the porous coating.

Examples 1-8 described hereinbelow describe in more detail the particulars of the plasma medium (i.e., an inert gas), plasma torch (or plasma gun or arc) and power used, the powder utilized with the plasma medium, and the plasma torch manipulation employed in the examples. Briefly, the powder particles are admixed with the plasma medium. The plasma medium-added particle spray powder mixture or plasma spray feed

powder is preferably agglomerated prior to thermal spraying by well-known agglomeration techniques to provide a free-flowing plasma spray feed powder. The plasma medium-added spray ceramic metal and/or metal oxide particle mixture is thus preferably agglomerated in order to facilitate entrainment in a plasma plume generated by a plasma torch or spray gun utilized. As another alternative, plasma arc spraying can be used in the method of the present invention. Preferably, the plasma spray feed powder has a uniform agglomerated particle size distribution with an average particle size in the range of 5 to 80 microns, more preferably 10 to 25 microns.

The following examples are intended to illustrate, but in no way limit the scope of, the present invention.

#### EXAMPLES

EXAMPLE 1 (Comparative Example) - Deposition of  $\text{La}_{2.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.79}\text{Cr}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_3$  (LSFCM) coating by subsonic plasma spraying

The LSFCM coating was prepared by subsonic-mode plasma spraying on a stainless steel substrate. The sprayed-dried LSFCM powder was fed into the plasma spray gun vertically via Ar carrier gas through a Praxair powder feeder. A subsonic mode of plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

40 slm Ar with 21 slm He, where slm is standard liters per minutes.

Plasma torch and power:

Subsonic mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 900 amps, 29 volts and 26 Kilowatts.

Powder and feed:

LSFCM powder (20  $\mu$ m agglomerates) is prepared by Praxair Specialty Ceramics, Inc. Powder was fed at 10 mm upstream from the torch exit with 4 slm Ar carrier gas at 30 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

40 passes at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 75 mm from the substrate. The ladder pattern is repeated composed of left to right and right to left torch movements with a 3 mm step between the lines of opposite movement.

Figure 1 shows a cross-sectional photomicrograph of a LSFCM film deposited on a stainless steel substrate by conventional subsonic plasma spraying. The as-deposited LSFCM coating was about 250 microns in thickness. Although no major cracks were observed, Figure 1 reveals residual porosity and micro-cracks in the coating throughout the cross-section.

EXAMPLE 2 - Deposition of LSFCM coating by Mach I plasma spraying

LSFCM coating was deposited on a stainless steel substrate using a Mach I-mode supersonic plasma spraying. The sprayed powder was fed into the torch in

the same way as described in the example 1. A Mach I mode of plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

40 slm Ar with 21 slm He.

Plasma torch and power:

Mach I mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 900 amps, 34 volts and 30 Kilowatts.

Powder and feed:

LSFCM powder (20  $\mu$ m agglomerates) is prepared by Praxair Specialty Ceramics, Inc. Powder was fed at 10 mm upstream from the torch exit with 5.5 slm Ar carrier gas at 40 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

40 passes at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 90 mm from the substrate.

Figure 2 shows a cross-sectional photomicrograph of a LSFCM film deposited on a stainless steel substrate by Mach I-mode plasma spraying. The LSFCM coating formed was about 350 microns in thickness. The coating density was improved by the increase of the velocity of plasma, with minimal microcracks and low residual porosity observed in the cross-section.

EXAMPLE 3 - Deposition of LSFCM coating by Mach II plasma spraying

LSFCM coating was deposited on a stainless steel substrate using a Mach II-mode supersonic plasma spraying. The sprayed powder was fed into the torch in the same way as described in the example 1. A Mach II mode of plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

105 slm Ar with 40 slm He.

Plasma torch and power:

Mach II mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 950 amps, 73 volts and 69 Kilowatts.

Powder and feed:

20 micron agglomerate LSFCM powder from Praxair Specialty Inc.

Feed at 10 mm upstream from the torch exit with 10 slm Ar carrier gas at 100 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

40 passes for steel substrate and 6 passes for porous MgO substrate both at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 90 mm from the substrate.

Figure 3a shows a cross-sectional photomicrograph of 240  $\mu\text{m}$  LSFCM film prepared on a stainless steel substrate. The image was taken under the same magnification as shown in Figures 1 and 2. As compared to the films prepared by subsonic mode (Figure 1) and Mach I (Figure 2), the LSFCM film by Mach II is ultra-highly dense and crack-free. Figure 3b shows a cross-

sectional SEM of the LSFCM film fabricated by Mach II on a porous magnesium oxide (MgO) substrate. As shown in Figure 3b, the dense LSFCM film of ~50 microns (middle, brighter) was between the porous MgO substrate (lower, gray) and epoxy (upper, dark). The epoxy was used for mounting the sample. Figure 3b indicates that the ultra-highly dense LSFCM film was able to deposit on the porous MgO substrate (~34% porosity).

It should be pointed out that the as-sprayed LSFCM film by Mach II-mode plasma spraying looks not only dense and crack-free but also uniform with a good bonding between the film and the substrate. XRD shows the as-sprayed film is a single-phase perovskite structure (Figure 4), which is ideal of the film as an OTM. ICP analysis (Figure 5) also shows that the as-sprayed LSFCM film reveals substantially the same composition as compared to that of the feed powder.

EXAMPLE 4 - Deposition of  $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{CoO}_3$  (LSC) coating by Mach II plasma spraying

LSC coating was deposited on a porous LSC-m (LSC+20 wt.% Pd/Ag) using a Mach II-mode supersonic plasma spraying. The sprayed powder was fed into the torch in the same way as described in the example 1. A Mach II mode of plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

105 slm Ar with 40 slm He.

Plasma torch and power:

Mach II mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 950 amps, 73 volts and 69 Kilowatts.

Powder and feed:

15 micron LSC powder from Praxair Specialty Inc.

Feed at 10 mm upstream from the torch exit with 10 slm Ar carrier gas at 100 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

Eight passes at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 90 mm from the substrate.

Figure 6 shows a cross-sectional SEM of the LSC film deposited on a porous LSC-m substrate. The LSC film was dense and crack-free with a thickness of about 50 microns. The high temperature permeation tests of LSC/LSC-m composite disc was performed at 900°C using different N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures as feed gases and He as a purge gas. An O<sub>2</sub> flux of 9 sccm/cm<sup>2</sup> was obtained at 900°C for a 50 μm LSC film on a porous LSC-m substrate (1.7 mm) using a 80%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> feed gas. Figure 7 shows flux performance and the stability of plasma sprayed LSC composite disc at 900°C using air as a feed gas. After being tested for 500 hrs, the plasma-sprayed coating remained intact and good bonding with the substrate.

EXAMPLE 5 - Deposition of dual phase mixed conductors with ceramic 2nd phase by supersonic plasma spraying - LSFCM with 50 wt.% Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (LSFCM-50CGO)

The LSFCM-50CGO coating was deposited on a porous LSFCM-50CGO substrate using a Mach II-mode supersonic plasma spraying. The sprayed powder was fed into the torch in the same way as described in the example 1. A

Mach II mode of supersonic plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

95 slm Ar with 45 slm He.

Plasma torch and power:

Mach II mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 900 amps, 58 volts and 52 Kilowatts.

Powder and feed:

20 micron agglomerate powder of LSFCM mixed with 50 wt.% of CGO from Praxair Specialty Inc. Feed at 10 mm upstream from the torch exit with 10 slm Ar carrier gas at 100 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

Eight passes at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 90 mm from the substrate.

Figure 8 shows a cross-sectional SEM of the LSFCM-50CGO film deposited on a porous LSFCM-50CGO substrate. The LSFCM-50CGO film was dense and crack-free with a thickness of about 100 microns. Higher SEM observations reveal that both LSFCM and CGO deposits are uniformly distributed in the coating. The film was also well bonded with the porous substrate, as shown in Figure 8.



EXAMPLE 6 - Deposition of dual phase mixed conductors with metallic 2nd phase by supersonic plasma spraying -  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$  with 40 wt.% of Pd (CGO-Pd)

The CGO-Pd coating was deposited on a porous LSFCM-50CGO substrate using a Mach II-mode supersonic plasma spraying. The sprayed powder was fed into the torch in the same way as described in the example 1. A Mach II mode of plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

95 slm Ar with 45 slm He.

Plasma torch and power:

Mach II mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 900 amps, 58 volts and 52 Kilowatts.

Powder and feed:

20 micron agglomerate powder of CGO mixed with 40 wt% of Pd from Praxair Specialty Inc. Feed at 10 mm upstream from the torch exit with 10 slm Ar carrier gas at 100 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

Twelve passes at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 90 mm from the substrate.

Figure 9 shows a cross-sectional SEM of the CGO-Pd film deposited on a porous LSFCM-50CGO substrate. The CGO-Pd film was dense and crack-free with a thickness of about 200 microns. Higher SEM observations reveal that both CGO and Pd deposits are uniformly distributed

in the coating. The film was also well bonded with the porous substrate, as shown in Figure 9.

EXAMPLE 7 - Deposition of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$  (CGO) ionic conducting film by subsonic plasma spraying using a nanocrystalline agglomerate powder

The CGO coating was prepared by subsonic-mode plasma spraying on a porous LSFCM-50CGO substrate. The sprayed-dried CGO powder was fed into the torch in the same way as described in the example 1. A subsonic mode of plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

45 slm Ar with 21 slm He, where slm is standard liters per minutes.

Plasma torch and power:

Subsonic mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 900 amps, 29 volts and 32 Kilowatts.

Powder and feed:

The CGO powder (20  $\mu\text{m}$  agglomerates of 200 nm primary particles) is prepared by Praxair Specialty Ceramics, Inc. Powder was feed at 10 mm upstream from the torch exit with 4 slm Ar carrier gas at 30 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

Fourteen passes at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 90 mm from the substrate.

Figure 10 shows a cross-sectional SEM of the CGO film deposited on a porous LSFCM-50CGO substrate. The film was dense and crack-free with a thickness of about 100 microns. The film was uniform in thickness with no lamellar structure detected and was well bonded with the porous substrate.

EXAMPLE 8 - Deposition of porous  $\text{La}_{2.2}\text{Sr}_{.8}\text{Fe}_{.79}\text{Cr}_{.2}\text{Mg}_{.01}\text{O}_3$  (LSFCM) coating by subsonic plasma spraying

The porous LSFCM coating was prepared by subsonic-mode plasma spraying on a porous LSFCM-m (LSFCM + 20 wt.% Pd/Ag). The sprayed-dried LSFCM powder used in this example was first blended with 15 wt.% graphite (pore former) and then fed into the plasma spray gun vertically via Ar carrier gas through a Praxair powder feeder. A subsonic mode of plasma spraying was set up as follows:

Plasma medium:

40 slm Ar with 16 slm He, where slm is standard liters per minutes.

Plasma torch and power:

Subsonic mode of Praxair SG-100 plasma torch with a power of 800 amps, 35 volts and 28 Kilowatts.

Powder and feed:

LSFCM powder (20  $\mu\text{m}$  agglomerates) is prepared by Praxair Specialty Ceramics, Inc. The powder was pre-mixed with 15 wt.% graphite and then fed at 10 mm upstream from the torch exit with 4 slm Ar carrier gas at 30 psi and with a 3.0 rpm setting of Praxair powder

feeder (equals approximately to 18 grams/minute feed rate).

Torch manipulation:

Sixteen passes at a scan of 500 mm/second in a 3 mm step ladder pattern horizontal to the substrate and at a distance of 90 mm from the substrate.

By selecting an appropriate set of plasma spraying parameters and using the powder blended with certain amount of pore former (graphite), a porous OTM coating can be obtained. Figure 11 shows a cross-sectional photomicrograph of porous LSFCM coating deposited on a porous LSFCM-m substrate. A porosity of more than 30% with the pore sizes of up to 10 micron was obtained on the LSFCM coating. It should be pointed out that this process can be easily modified to obtain a porosity >50% and a pore size >50  $\mu\text{m}$  of the porous coating depending on spraying conditions and pore former used.

While the invention has been described above with reference to specific embodiments thereof, it is apparent that many changes, modifications, and variations can be made without departing from the inventive concept disclosed herein. Accordingly, it is intended to embrace all such changes, modifications and variations that fall within the spirit and broad scope of the appended claims. All patent applications, patents and other publications cited herein are incorporated by reference in their entirety.

CLAIMS

1. A method for fabricating an ionic or electronic or mixed ionic and electronic conducting membrane comprising spraying a single or dual phase composition in plasma form, in the presence of an inert gas as a plasma medium, at a supersonic speed from a plasma torch or gun, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the oxygen transport membrane in the form of a microcrack-free ceramic coating on the substrate.

2. The method of claim 1 wherein said plasma comprises agglomerated powder particles of ceramic or metal or combination thereof in admixture with a plasma medium.

3. The method of claim 2 wherein said plasma medium comprises argon, helium, or a combination thereof or other gases which can produce thermal plasma.

4. The method of claim 2 wherein the plasma spray feed powder has a uniform agglomerated particle size distribution with an average particle size in the range of 5 to 80 microns, more preferably 10 to 25 microns.

5. The method of claim 2 wherein said agglomerated powder comprises ion conducting perovskite particles.

6. The method of claim 2 wherein said agglomerated powder comprises ion conducting fluorite particles.

7. The method of claim 2 wherein said agglomerated powder comprises dual phase mixed conductor with ceramic 2<sup>nd</sup> phase particles.

8. The method of claim 2 wherein said agglomerated powder comprises dual phase mixed conductor with metallic 2<sup>nd</sup> phase particles.

9. The method of claim 1 wherein the thickness of said dense ceramic coating is less than -500 microns.

10. The method of claim 1 wherein the thickness of said dense ceramic coating is from 25 to 100 microns.

11. A method of fabricating an ionic or electronic or mixed ionic and electronic conducting membrane comprising spraying particles of a single or dual phase composition in plasma form, in the presence of an inert gas as a plasma medium, at supersonic or subsonic speed from a plasma torch or gun, with the proviso that said particles are agglomerates of nanocrystalline size if the plasma is employed at subsonic speed, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the oxygen transport membrane comprising a porous or dense ceramic coating on the substrate.

12. The method of claim 11 wherein the primary particle size of the agglomerate is less than 1000 nm, more preferred less than 500 nm, most preferred less than 200 nm.

13. A method of forming a dense OTM or HTM coating on a substrate which comprises providing a single or dual phase composition feed powder in admixture with an inert gas plasma spray medium, and thermal spraying the feed powder in the plasma spray medium onto a porous or dense substrate in order to form the dense OTM or HTM coating on the substrate. A microcrack-free oxygen transport membrane produced by a method comprising spraying, at a supersonic speed, particles of a single or dual phase composition in a flux-free plasma medium of an inert gas, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the oxygen transport membrane in the form of a microcrack-free coating on the substrate.

14. The membrane of claim 14 wherein said agglomerated powder comprises perovskite particles.

15. The membrane of claim 14 wherein said agglomerated powder comprises ion conducting fluorite particles.

16. The membrane of claim 14 wherein said agglomerated powder comprises dual phase mixed conductor with ceramic 2<sup>nd</sup> phase particles

17. The membrane of claim 14 wherein said agglomerated powder comprises dual phase mixed conductor with metallic 2<sup>nd</sup> phase particles.

18. The membrane of claim 9 wherein the thickness of said dense ceramic coating is less than 500 microns.

19. The membrane of claim 9 wherein the thickness of said dense ceramic coating is from 25 to 100 microns. A microcrack-free oxygen transport membrane produced by a method comprising spraying single or dual phase powder particles in a plasma medium comprising an inert gas by high velocity oxygen fuel thermal spray at a supersonic speed, and depositing the particles onto a porous or dense substrate in order to provide the oxygen transport membrane in the form of a microcrack-free ceramic coating on the substrate.

20. A multi-layer composite comprising a dense or porous substrate and a microcrack-free coating on the substrate, said coating being prepared by spraying particles of a single or dual phase composition comprising particles of ceramic, or metal, or a combination thereof, in plasma form, in the presence of an inert gas as a plasma medium, at sonic or subsonic speed from a plasma torch, with the proviso that said particles are of nanocrystalline size if the plasma is employed at subsonic speed, and depositing said composition onto a porous or dense substrate in order to provide the multi-layer composite.



21. A single phase ionic conductor, suitable for use in solid oxide fuel cell or electrically-driven oxygen generator applications, fabricated by spraying single phase powder particles of ceramic, or metal, or a combination thereof, in a plasma medium comprising an inert gas, at supersonic speed, and depositing the particles onto a porous or dense substrate in order to provide the single phase ionic conductor in the form of a microcrack-free ceramic or metal coating on the substrate.

22. A single phase electronic conducting oxide, useful for interconnector applications, fabricated by spraying single phase powder particles of ceramic, in a plasma medium comprising an inert gas, at supersonic speed, and depositing the particles onto a porous or dense substrate in order to provide the single phase electronic conductor in the form of a microcrack-free ceramic coating on the substrate.

23. A single phase electronic conducting oxide, useful for interconnector applications, fabricated by spraying single phase powder particles of ceramic, in a plasma medium comprising an inert gas, at supersonic speed, and depositing the particles onto a porous or dense substrate in order to provide the single phase electronic conductor in the form of a microcrack-free ceramic or metal coating on the substrate.

【図1】

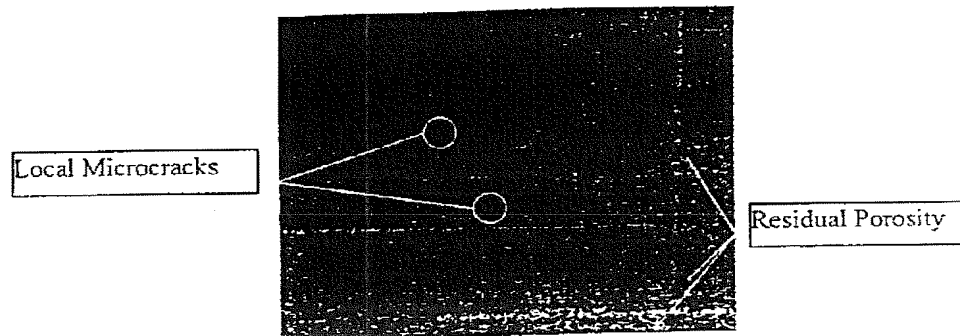


FIG. 1

【図2】

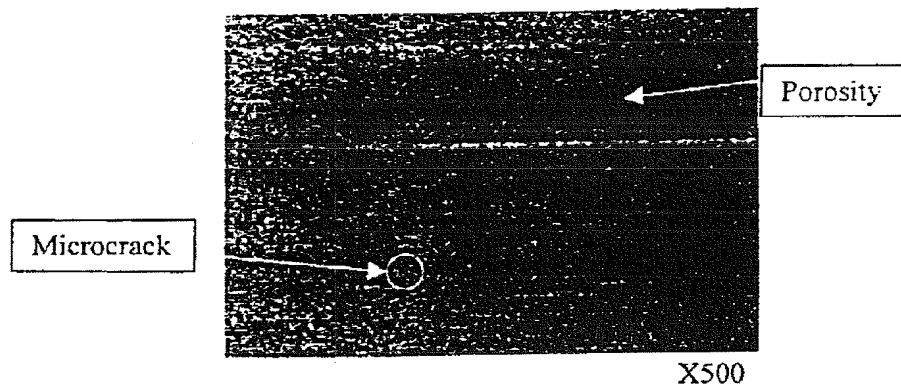


FIG. 2

【図3a】

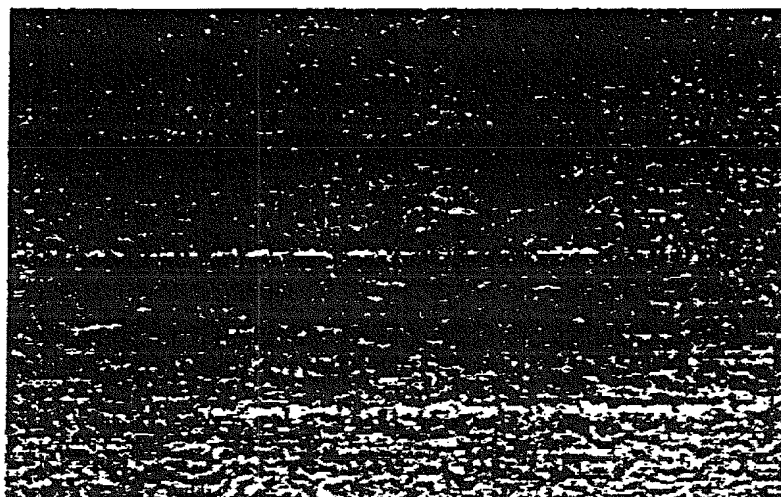


FIG. 3(a)

【図3b】

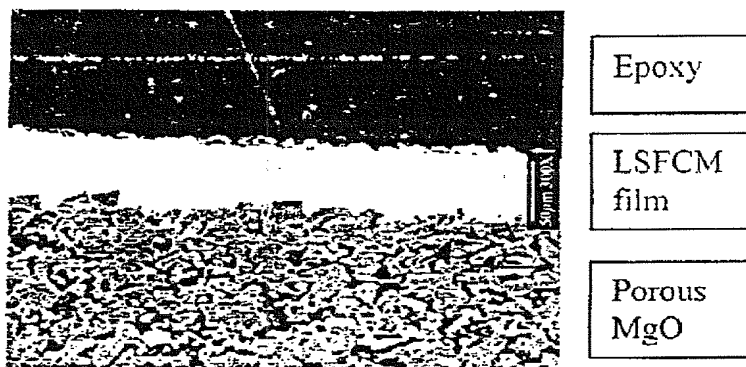


FIG. 3(b)

【図4】

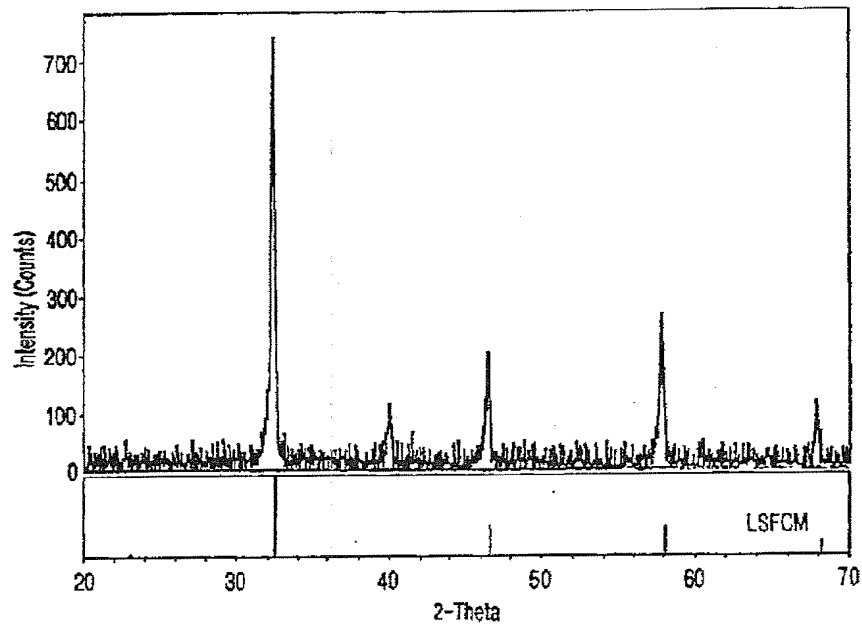


FIG. 4

【図5】

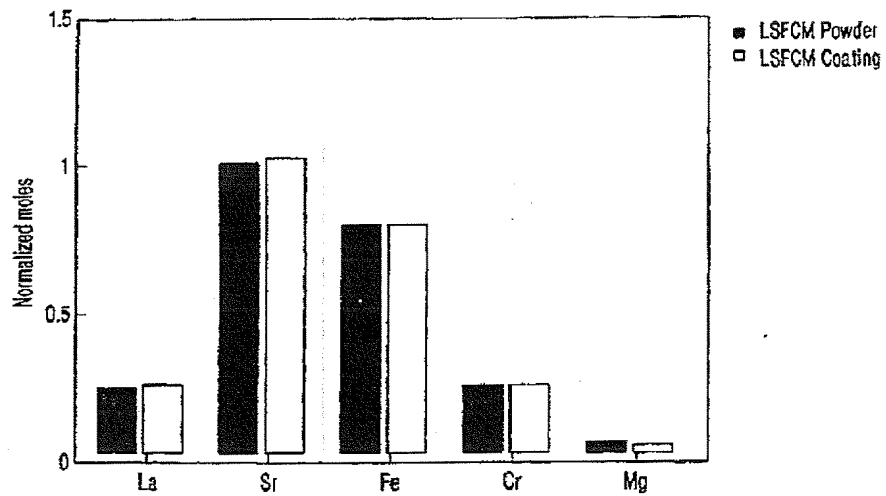


FIG. 5

【図6】

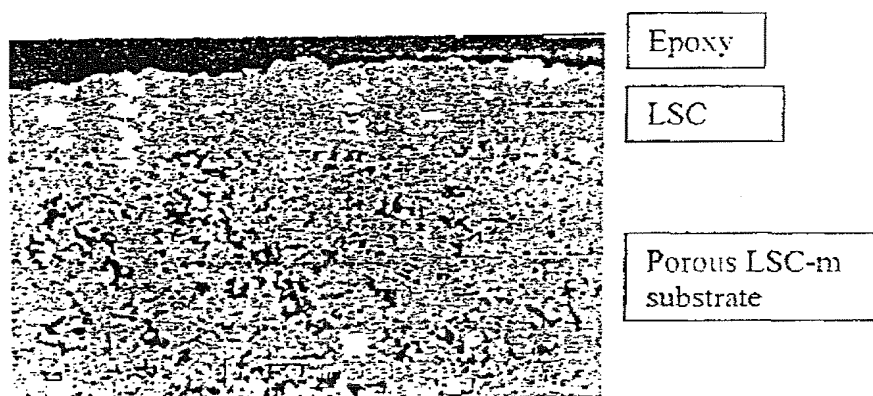


FIG. 6

【図7a】

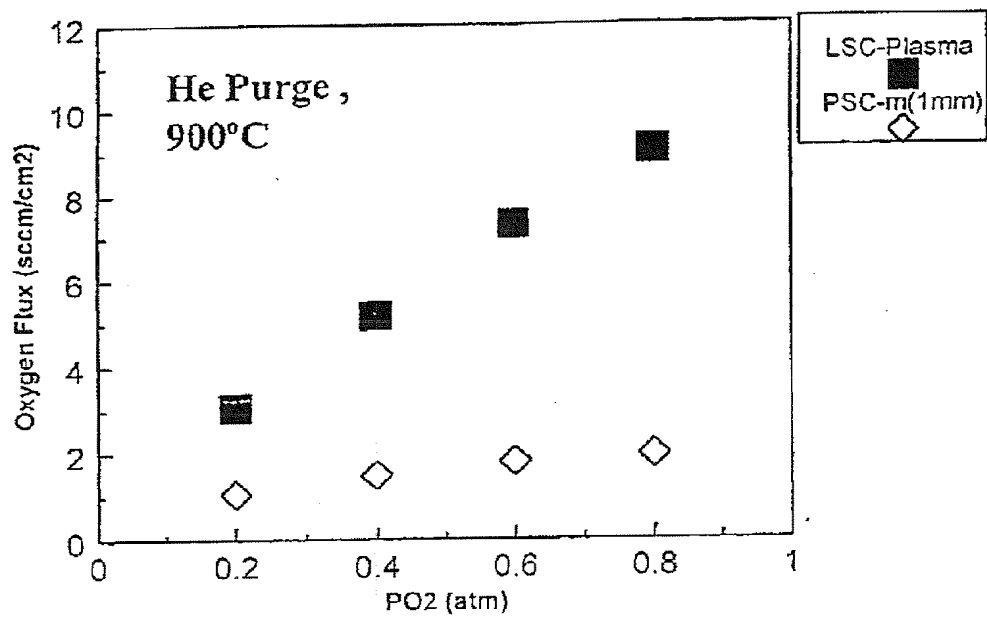


FIG. 7(a)

【図7b】

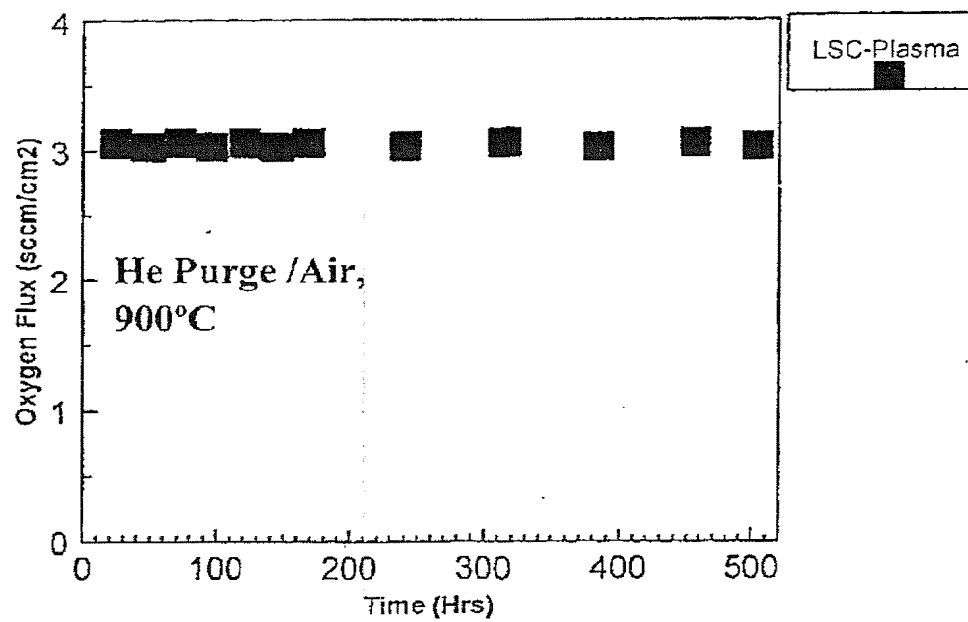


FIG. 7(b)

【図8】

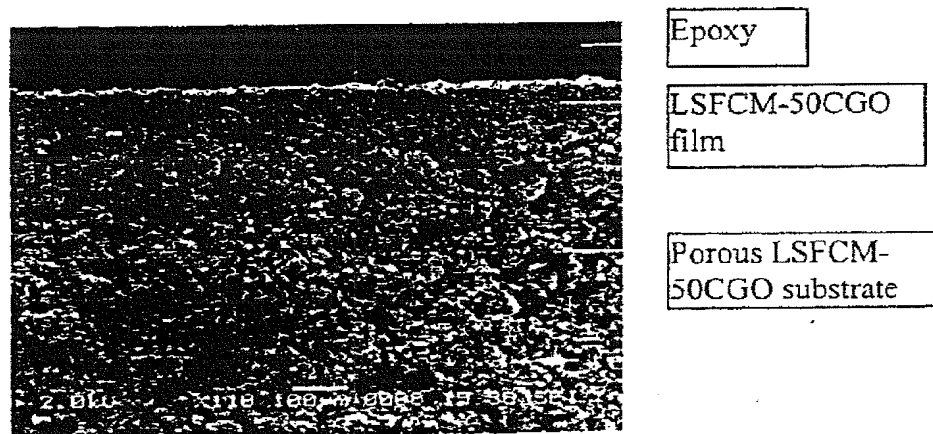


FIG. 8

【図9】



FIG. 9

【図10】

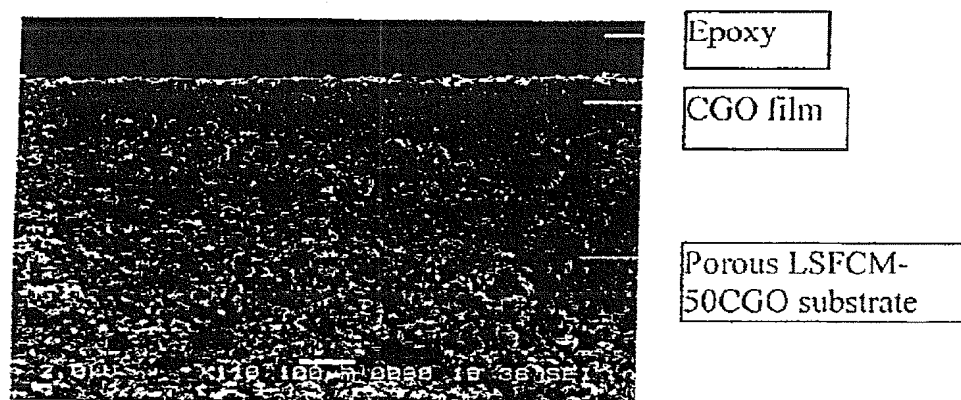


FIG. 10

【図11】

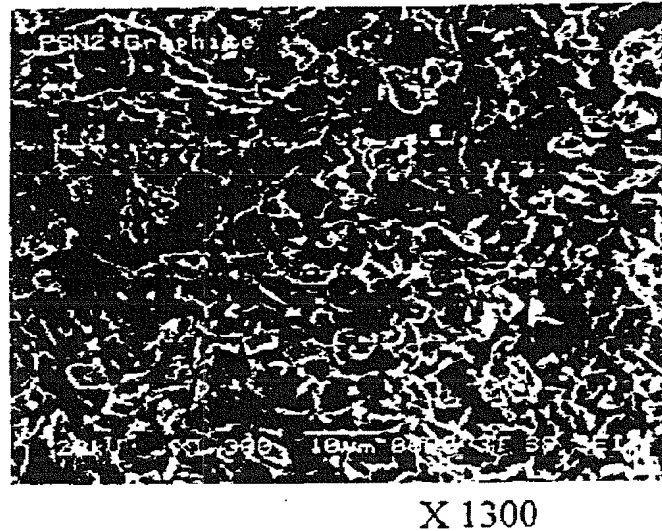


FIG. 11

ABSTRACT

Oxygen and hydrogen transport membranes fabricated by plasma spray deposition of a micro-crack-free coating on a substrate. Also disclosed is a multi-layer composite comprising a dense or porous substrate coated with a coating provided by supersonic plasma spray deposition. Also disclosed is subsonic plasma spray deposition of single phase or dual phase nanocrystalline particles to form a crack-free oxygen transport membrane on a substrate.